

N° d'ordre : 2528

# THESE

présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR  
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

École doctorale : *Transfert, Dynamique de Fluides, Énergétique et Procédés*

Spécialité : *Génie des procédés et de l'environnement*

Par

Frédéric LAUGIER

Titre de la thèse    **LES ULTRASONS EN PROCÉDÉS POLYPHASIQUES:  
TRANSFERT GAZ-LIQUIDE ET RÉACTION LIQUIDE-LIQUIDE.**

Soutenue le    30 octobre 2007    devant le jury composé de :

|      |                           |                    |
|------|---------------------------|--------------------|
| M.   | DELMAS Henri              | Président          |
| Mme. | WILHELM Anne-Marie        | Directeur de thèse |
| M.   | NIKOV Iordan              | Rapporteur         |
| M.   | GONDREXON Nicolas         | Rapporteur         |
| Mme. | ANDRIANTSIFERANA Caroline | Membre             |
| M.   | COGNET Patrick            | Membre             |
| M.   | CONTAMINE François        | Membre             |
| M.   | JAUREGUI-HAZA Ulises J.   | Membre             |

LES ULTRASONS EN PROCÉDÉS POLYPHASIQUES:  
TRANSFERT GAZ-LIQUIDE ET RÉACTION LIQUIDE-LIQUIDE.

## Résumé

Les ultrasons de puissance sont connus pour augmenter la conversion et/ou la cinétique de nombreuses réactions chimiques grâce aux effets de la cavitation. Dans le cadre de réactions catalytiques polyphasiques les ultrasons ont un effet sur les pseudo-solubilités, et les transferts gaz/liquide et liquide/liquide. Après avoir conçu monté et mis au point un réacteur ultrasonore autoclave, nous avons mis ce dispositif en sécurité pour pouvoir y réaliser divers types de réactions chimiques.

Nous avons donc étudié la pseudo-solubilité d'un gaz dans un liquide et le transfert gaz-liquide dans un réacteur autoclave équipé d'une turbine auto-aspirante et d'un émetteur d'ultrasons à 20 kHz situé à sa base. L'influence de plusieurs paramètres ( $T$ ,  $P$ ,  $N$ ,  $P_{US}$ ) a été étudiée et les cinétiques d'absorption et de désorption ont été comparées. Pour cela, l'enregistrement de la pression suite à l'application d'un échelon de pression permet de calculer le coefficient global de transfert de matière gaz-liquide.

Puis la réaction d'hydrolyse de l'acétate de n-amyle a permis d'estimer l'impact des ultrasons sur le transfert de matière liquide-liquide. Le suivi de la concentration a permis de calculer le nombre de Hatta et d'en déduire le coefficient global de transfert de matière.

---

---

MOTS CLES :

|                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| Ultrasons de puissance | Transfert Gaz-Liquide    |
| Réacteur autoclave     | Réaction Liquide-Liquide |
| Regazage               | Pseudo-solubilité        |

---

---

*Soutenance le : 30/10/2007, 14h devant le jury composé de :*

|      |                           |                     |
|------|---------------------------|---------------------|
| M.   | DELMAS Henri              | Président           |
| Mme. | WILHELM Anne-Marie        | Directrice de thèse |
| M.   | NIKOV Iordan              | Rapporteur          |
| M.   | GONDREXON Nicolas         | Rapporteur          |
| Mme. | ANDRIANTSIFERANA Caroline | Membre              |
| M.   | COGNET Patrick            | Membre              |
| M.   | CONTAMINE François        | Membre              |
| M.   | JAUREGUI-HAZA Ulises J.   | Membre              |



*Tout ce qui est simple est faux et tout ce qui est complexe est inutile.*

Paul Valéry

*La seule chose que je sais, c'est que je ne sais pas.*

Socrate

*A ceux qui partent toujours trop tôt,  
Mon arrière-grand-mère, marraine Marguerite,  
Ma grand-mère, mamie Paule,  
Ma grand-mère "adoptive", mamie Nénette,  
Mon oncle et parrain, parrain Gérard,  
Mon grand-oncle, parrain Jeannot,  
Mon grand-père, papi Marcel.  
Puissent leurs valeurs et leur souvenir toujours m'accompagner.*

## Remerciements

*Voici enfin venu le doux moment des remerciements, enfin car il met un terme à ces recherches, et doux puisqu'il est question de remercier ceux sans qui ce travail n'aurait pu être mené à bien.*

*En premier lieu je tiens à remercier Monsieur Gilbert CASAMATTA, président de l'Institut National Polytechnique de Toulouse et Monsieur Joël BERTRAND, directeur du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, pour m'avoir accueilli au sein de leurs établissements.*

*Pour tout ce qu'il a fait pour moi, depuis les cours de réacteurs de D.E.A. jusqu'à accepter de présider le jury de cette thèse, j'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Henri DELMAS, Professeur à l'E.N.S.I.A.C.E.T..*

*J'adresse mes plus profonds remerciements à Madame Anne-Marie WILHELM, Professeur à l'E.N.S.I.A.C.E.T., pour avoir dirigé cette thèse mais surtout pour m'avoir accordé sa confiance, son soutien et son aide, pour m'avoir rassuré quand le doute s'installait et pour la liberté qu'elle m'a laissée pour mener ces recherches.*

*Mais les enseignements que je retiendrai de vous, Anne-Marie, Henri, ne se limitent pas aux frontières de la science ; j'espère que grâce à vous je suis devenu un meilleur scientifique, mais je sais déjà que je suis devenu un homme meilleur.*

*Je tiens à remercier sincèrement Messieurs les Professeurs Iordan NIKOV et Nicolas GONDREXON pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.*

*Je suis très sensible à la présence dans ce jury de Messieurs Patrick COGNET et Ulyses JAUREGUI HAZA, merci de m'avoir accordé un peu de votre temps pour m'enrichir de vos connaissances en réactions polyphasiques.*

*Merci aussi à Madame Caroline ANDRIANTSIFERANA, pour m'avoir aidé pendant le montage du pilote et pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes remerciements vont aussi à Madame Carine JULCOUR, qui, bien que toujours pressée, a toujours le temps d'aider les autres et de partager son savoir.*

*Ce travail n'aurait pu se faire sans la collaboration du personnel du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse qui est toujours disponible en cas de problèmes aussi bien administratifs que scientifiques, je pense entre autres aux techniciens qui m'ont aidé à monter et mettre au point le pilote : Jean-Louis NADALIN, Jean-Louis LABAT, Ignace COGHE, Marc SAMAZAN.*

*Je tiens également à remercier le CEFIPRA et Monsieur le Professeur Aniruddha B. PANDIT pour m'avoir permis de me rendre à Mumbai pour visiter l'U.I.C.T.. Merci de m'avoir fait vivre cette expérience unique qui fut l'une des plus riches de ma vie. Sir PANDIT merci de m'avoir fait découvrir ce merveilleux pays qu'est l'Inde d'où je suis revenu grandi.*

*Ces remerciements seraient incomplets si je ne remerciais pas mes collègues de l'équipe Réacteurs et Réactions polyphasiques, sans lesquels l'ambiance de travail aurait été bien morne. Je les remercie pour les échanges nombreux et variés et pour leur soutien. Parmi lesquels : Carmen, Cathy, Isa, Rana, Amit, mais aussi les anciens Hélène, Judy, Parag, Somsaluay, Pedro, Dulce...*

*Bien sûr mes plus chaleureux remerciements vont à mes parents. Papa, Maman, merci pour m'avoir permis de finir mes études et pour avoir fait de moi la personne que je suis. Merci aussi à toute ma famille qui m'a soutenu toutes ces années, en particulier ma sœur Stéph' et mes beaux parents Yolande et Jean-Paul.*

*Pour le quart d'heure de détente quotidien, je remercie vivement le Grand Frère et tous les blobs pour m'avoir aidé à avancer sur «la longue route qui mène à l'illumination et par là même à la compréhension».*

*Merci également à la bande de oufs de Balma qui m'a permis de décompresser les week-ends, je suis fier d'avoir des amis comme vous !*

*V, mon meilleur ami, ma "maîtresse", merci pour ton amitié et ta relecture assidue de ce mémoire, mais surtout merci d'être toi, ta nonchalance et ton stoïcisme sont un exemple pour moi.*

*Je terminerai en remerciant ma moitié qui est mon tout depuis 10 ans déjà, Nanie, les mots me manquent pour exprimer ma gratitude, merci de m'avoir supporté et supporté jusqu'au bout de ce travail. Je te dédie ces quelques vers qui en disent bien plus que tous les discours.*

*De servante n'ai pas besoin,  
Et du ménage et de ses soins  
Je te dispense.  
Qu'en éternelle fiancée,  
A la dame de mes pensées  
Toujours, je pense.*

*J'ai l'honneur de  
Ne pas te de-  
-mander ta main,  
Ne gravons pas  
Nos noms au bas  
D'un parchemin.*

*«La non-demande en mariage»  
Georges Brassens, 1966.*

*La liste est trop longue je ne peux, hélas, pas remercier tous ceux qui m'ont aidé ou soutenu d'une manière ou d'une autre tout au long de ce travail, mais qu'ils sachent que je ne les ai pas oubliés, qu'ils se voient ici remerciés. Parmi eux un dernier merci au personnel de l'ENSIACET et au CIES de Midi-Pyrénées qui m'ont permis de découvrir les péripéties de l'enseignement.*

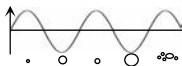




# SOMMAIRE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>INTRODUCTION</b>  | <b>1</b>  |
| <b>CHAPITRE I LES ULTRASONS</b>  | <b>3</b>  |
| <b>I.1/ Aspects théoriques</b>   | <b>4</b>  |
| <b>I.2/ La cavitation</b>  | <b>8</b>  |
| I.2.1/ Origine de la cavitation  | 8         |
| I.2.2/ Diffusion rectifiée   | 9         |
| I.2.3/ Cavitation stable   | 10        |
| I.2.4/ Cavitation transitoire  | 10        |
| I.2.5/ Conséquences de l'implosion d'une bulle de cavitation                           | 11        |
| I.2.5.1/ <i>Cavitation homogène</i>  | 11        |
| I.2.5.2/ <i>Cavitation hétérogène</i>  | 14        |
| I.2.6/ La sonochimie   | 17        |
| I.2.7/ Paramètres influençant la cavitation  | 21        |
| I.2.8/ Mesure de puissance ultrasonore   | 26        |
| <b>I.3/ Générateurs et émetteurs</b>   | <b>28</b> |
| I.3.1/ Génération d'ultrasons  | 28        |
| I.3.2/ Sonoréacteurs   | 30        |
| I.3.3/ Applications  | 33        |
| <b>I.4/ Conclusion</b>   | <b>38</b> |
| <b>CHAPITRE II CONCEPTION ET MISE EN ŒUVRE D'UN REACTEUR A ULTRASONS SOUS PRESSION</b> | <b>40</b> |
| <b>II.1/ Dispositif expérimental : principe et sécurité</b>                            | <b>41</b> |
| <b>II.2/ Expériences préliminaires</b>   | <b>49</b> |
| II.2.1/ Volume du réacteur   | 49        |
| II.2.2/ Seuil de cavitation  | 50        |
| II.2.3/ Puissance dissipée   | 52        |
| <b>CHAPITRE III SOLUBILITE ET TRANSFERT GAZ-LIQUIDE</b>                                | <b>58</b> |
| <b>III.1/ Rappels sur l'auto-aspiration et le transfert gaz-liquide.</b>               | <b>59</b> |
| <b>III.1.1/ Agitateurs auto-aspirants</b>  | <b>59</b> |
| <b>III.1.2/ Paramètres de transferts : <math>k_L</math> et <math>a</math></b>          | <b>61</b> |
| <b>III.2/ Etude expérimentale</b>  | <b>64</b> |
| <b>III.2.1/ Protocoles expérimentaux</b>   | <b>64</b> |
| III.2.1.1/ Absorption  | 65        |
| III.2.1.2/ Désorption  | 66        |
| <b>III.2.2/ Solubilité</b>   | <b>67</b> |
| III.2.2.1/ Méthode de calcul   | 67        |
| III.2.2.2/ Résultats   | 69        |
| III.2.2.3/ Discussion  | 71        |

|   |                |
|---|----------------|
| <b>III.2.4/ Transfert Gaz-Liquide</b>   | <b>73</b>      |
| III.2.4.1/ Méthode de calcul de $k_L \cdot a$   | 73             |
| III.2.4.2/ Influence de la vitesse d'agitation  | 76             |
| III.2.4.3/ Influence de la pression   | 79             |
| III.2.4.4/ Influence de la température  | 81             |
| III.2.4.5/ Comparaison absorption-désorption  | 82             |
| <b>III.2.5/ Conclusion</b>  | <b>84</b>      |
| <br><b>CHAPITRE IV REACTION LIQUIDE-LIQUIDE</b>   | <br><b>86</b>  |
| <b>IV.1/ Rappel des équations de transfert de matière entre phases sans réaction chimique :</b> | <b>87</b>      |
| <b>Absorption gaz-liquide, Extraction liquide-liquide</b>                                       | <b>87</b>      |
| <b>IV.2/ Les réactions Liquide-Liquide:</b>   | <b>90</b>      |
| <b>Couplage Absorption ou Extraction et réaction chimique</b>                                   | <b>90</b>      |
| <b>IV.3/ Saponification de l'acétate de n-amyle</b>   | <b>94</b>      |
| IV.3.1/ Théorie   | 94             |
| IV.3.2/ Dispositif expérimental   | 96             |
| IV.3.3/ Protocole expérimental  | 98             |
| IV.3.4/ Méthodes Analytiques  | 99             |
| IV.3.4.1/ La conductimétrie   | 99             |
| IV.3.4.2/ La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)   | 100            |
| IV.3.5/ Choix des conditions expérimentales   | 101            |
| <b>IV.4/ Résultats</b>  | <b>105</b>     |
| IV.4.1/ Présentation des résultats : courbes $C_B(t)$   | 105            |
| IV.4.2/ Observations préliminaires  | 109            |
| IV.4.3/ Exploitation des résultats  | 111            |
| <b>IV.5/ Conclusion</b>   | <b>118</b>     |
| <br><b>CONCLUSION</b>   | <br><b>119</b> |
| <br><b>BIBLIOGRAPHIE</b>  | <br><b>121</b> |
| <br><b>NOMENCLATURE</b>   | <br><b>129</b> |
| <br><b>TABLE DES ILLUSTRATIONS</b>  | <br><b>132</b> |
| <br><b>ANNEXES</b>  | <br><b>133</b> |



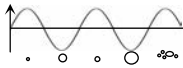
## **Introduction**

Parmi les techniques d'activation qui permettent l'intensification des procédés physico-chimiques, les ultrasons de puissance sont connus pour augmenter la conversion et/ou la sélectivité de nombreuses réactions chimiques ainsi que pour améliorer divers procédés physiques grâce aux effets de la cavitation. Les effets les plus exploités sont les effets physiques : implosion des bulles de cavitation près d'interfaces générant mélange, rupture d'interfaces et érosion. De nombreuses études ont été menées au Laboratoire de Génie Chimique sur les applications en émulsification (Abismail, 1999), cristallisation (Amara, 2002), micromélange (Monnier, 1997), réaction solide-liquide [Ratoarinoro, 1992] et électrochimie (De Lima Leite, 1999). Devant la difficulté à extrapoler les sonoréacteurs, des études ont aussi porté sur la compréhension de la cavitation (Sochard, 1995, Burdin, 1999), et la caractérisation expérimentale locale des effets de la cavitation [Contamine, 1993], (Faid, 1994).

Revenant au cœur des recherches de l'équipe : Réacteurs et Réactions Polyphasiques, ce travail vise à développer des réactions catalytiques sous ultrasons, comme l'hydroformylation conduite en catalyse biphasique liquide-liquide. Ce type de réaction est appelée biphasique bien qu'en réalité il s'agisse d'une réaction triphasique (gaz-liquide-liquide). Ce travail s'inscrit dans la continuité de celui de Jauregui-Haza (2002), qui, dans ses perspectives, envisageait d'utiliser les ultrasons afin d'essayer d'améliorer l'hydroformylation en phase aqueuse supportée. La nécessité de construire un réacteur ultrasonore autoclave s'est alors naturellement imposé.

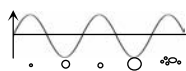
Sur ces réactions, les ultrasons peuvent avoir des effets antagonistes: diminution de la concentration en gaz dissous, et accélération des cinétiques de transferts gaz/liquide et liquide/liquide. Il devient donc intéressant de mieux estimer le poids de chaque effet afin d'estimer l'influence globale qu'on peut atteindre.

Les réactions triphasiques semblant trop complexes à étudier directement, nous avons préféré découpler les phénomènes et étudier successivement les systèmes gaz-liquide puis liquide-liquide. Ce qui a nécessité la conception d'un réacteur ultrasonore autoclave et le développement de techniques de mesure utilisables sous pression et en température.

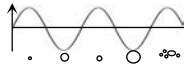


Le manuscrit comprend donc quatre chapitres :

- le chapitre I présente un rapide rappel sur les ultrasons, la cavitation acoustique, les effets attendus et la description des différents types de générateurs.
- le chapitre II décrit le sonoréacteur-autoclave avec turbine auto-aspirante conçu et réalisé au laboratoire, ainsi que les techniques de mesure de la puissance et les expériences préliminaires de mesure du volume, du seuil de cavitation et de puissance.
- le chapitre III porte sur l'étude de l'équilibre gaz-liquide et de la cinétique de transfert en absorption et désorption. L'influence des principaux paramètres sera abordée : puissance ultrasonore, température, pression, vitesse d'agitation mécanique.
- le chapitre IV présente la réaction liquide-liquide mise en œuvre : hydrolyse de l'acétate de n-amyle et l'influence de la puissance ultrasonore sur la vitesse de réaction, conduisant à l'étude du transfert de matière liquide-liquide.



## Chapitre I Les ultrasons

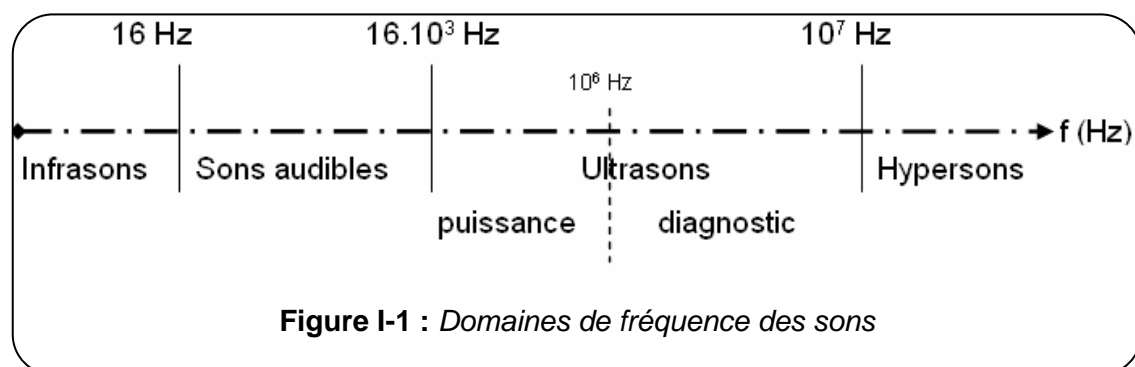


Dans ce chapitre nous nous attacherons à résumer les principales caractéristiques des ultrasons ainsi que leurs principaux effets sur les milieux irradiés, entre autres les milieux polyphasiques.

## I.1/ Aspects théoriques

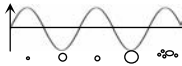
Les ultrasons sont des ondes acoustiques (mécaniques) sinusoïdales dont la fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz, c'est-à-dire entre les domaines des sons audibles (16 Hz-16 kHz) et des hypersons (> 10 MHz).

Il est à noter que les infrasons et les ultrasons sont communément utilisés par les animaux pour communiquer ou pour se diriger. Les deux exemples les plus connus sont les éléphants qui utilisent les infrasons pour communiquer sur de longues distances (parfois > 1 km) et les chauves souris qui se servent des ultrasons comme sonar pour se diriger.



Étant donné le large spectre de fréquence (Figure I-1) occupé par les ultrasons (16 kHz-10 MHz) on différencie classiquement deux zones :

- Les *ultrasons de puissance*, forte intensité et faible fréquence, de 16 à 1000 kHz.



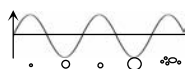
Dans cette gamme de fréquences, l'effet recherché est une modification du milieu par les ultrasons principalement grâce à la cavitation : l'onde modifie le milieu irradié. Cette modification peut être physique (décapage, dégazage, émulsification) ou chimique (modification du mécanisme réactionnel, production de radicaux libres...). C'est le domaine d'utilisation des ultrasons en génie des procédés ; l'exemple le plus connu et le plus utilisé est le nettoyage par ultrasons fonctionnant à des fréquences inférieures à 50 kHz. Cependant il n'est pas rare de pratiquer la sonochimie à des fréquences pouvant aller jusqu'au méga hertz. Ces hautes fréquences semblent plus favorables à la production de radicaux libres, et seront préférées par exemple pour des procédés de dégradation de polluants chimiques [Pétrier, 1994].

- *Les ultrasons de diagnostic*, faible intensité et haute fréquence, de 1 à 10 MHz.

Contrairement au cas précédent, dans ce domaine d'application des ultrasons, on ne veut pas que l'onde modifie le milieu traversé. Le but est d'observer l'impact du milieu sur l'onde ultrasonore. Lorsqu'un son traverse un milieu (peu importe sa fréquence), il en ressort modifié : l'amplitude et la phase de l'onde sinusoïdale sont modifiées. Amplitude et phase dépendent de l'atténuation de l'onde (absorption par le milieu), des propriétés acoustiques du milieu (réflexion, transmission), ainsi que de l'angle d'incidence de l'onde et de la topographie de l'interface. L'analyse de ces modifications de l'onde (transmise ou réfléchi) donne des informations sur les caractéristiques du milieu traversé, c'est pour cela qu'ils sont utilisés en détection pour faire des diagnostics. Cette catégorie d'ultrasons est utilisée entre autres en métallurgie pour la détection de défauts dans les soudures ou la présence d'inclusions, cependant l'application la plus courante est l'échographie en imagerie médicale, dans ce cas la sonde de l'échographe sert alternativement à émettre des impulsions d'onde et à recevoir l'écho de ces impulsions.

En résumé, on utilise les ultrasons de puissance pour que l'onde modifie le milieu irradié et ainsi obtenir des effets physico-chimiques sur le milieu, et les ultrasons de diagnostic pour observer la modification de l'onde par le milieu et en déduire ainsi des caractéristiques du milieu traversé.

Afin de situer historiquement l'apparition de la science des ultrasons, le Tableau I-1 reprend les dates clés. Les données de ce tableau proviennent des références suivantes : Suslick [2001], Contamine [1993], Mason [1990].



|             |   |
|-------------|---|
| <b>1704</b> | <i>Sir I. Newton</i> : « optics » premières observations de la cavitation.  |
| <b>1794</b> | <i>Spallanzani</i> : les ultrasons servent aux chauves souris pour se diriger.  |
| <b>1876</b> | <i>Sir F. Galton</i> : premier outil pour produire des ultrasons (sifflet pour chien).  |
| <b>1883</b> | <i>P. Curie</i> : découverte de l'effet piézo-électrique.   |
| <b>1894</b> | <i>Sir J.I. Thornycroft and S.W. Barnaby</i> : découverte de la cavitation hydrodynamique (hélice de bateau).   |
| <b>1921</b> | <i>P. Langevin</i> : premier oscillateur piézo-électrique (quartz entre deux lames d'acier).  |
| <b>1917</b> | <i>Lord Rayleigh</i> : modèle mathématique pour l'implosion de bulles dans des liquides incompressibles (collapse lors de la cavitation) qui prédit des températures et pressions énorme à l'intérieur de la cavité (toujours d'actualité). |
| <b>1927</b> | <i>Richards et Loomis</i> : premier article rapportant les effets chimiques et biologiques des ultrasons : « <i>The chemical effect of high frequency sound waves</i> », <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 1927, 49, 3086-3100.                    |
| <b>1935</b> | <i>Frenzel et Schultes</i> : sous forte cavitation certain liquides émettent de la lumière : découverte de la sonoluminescence.   |

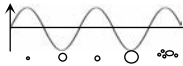
**Tableau I-1** : Rappels historiques des principales découvertes en ultrasons.

Bien que l'existence des ultrasons soit connue depuis plus de 3 siècles leur utilisation demeure une science jeune de 80 ans seulement.

D'une manière générale et succincte les ultrasons obéissent aux lois générales sur les ondes sinusoïdales à savoir : propagation, atténuation, réflexion. Ces ondes se propagent (comme le son) à travers tous les milieux élastiques (gaz, liquide, solide), la vitesse de propagation (célérité,  $c$  en m/s) dépend de la masse volumique du milieu traversé ainsi que de son élasticité. A titre d'exemple, la vitesse des ultrasons est, à 20°C, de 1500 m/s dans l'eau et de 343 m/s dans l'air, comme celle du son. On définit l'impédance acoustique comme la résistance spécifique d'un milieu à la propagation des ultrasons, elle est le produit de la masse volumique du milieu irradié par la célérité de l'onde qui le traverse. Dans la pratique, il n'y a pas de conservation du flux d'énergie par l'onde lors de sa propagation, son énergie est dissipée. Ce qui se traduit par une diminution de son énergie à mesure que l'on s'éloigne de la source ultrasonore, on dit alors que l'onde est atténuée ou absorbée. Il a été démontré que cette atténuation augmente avec la fréquence, ce qui limite la profondeur d'exploration des ultrasons de diagnostic.

Ces ondes peuvent être représentées par des équations sinusoïdales, mais le développement de ces expressions n'apporterait rien à la compréhension ultérieure de ce manuscrit. Nous nous limiterons à évoquer ce phénomène de réflexion et





d'absorption. Lorsqu'une onde incidente rencontre une interface entre deux milieux différents, elle est séparée en deux : une onde est réfléchiée et l'autre est réfractée

- L'onde réfléchiée est renvoyée par l'interface dans le premier milieu et vient se superposer à l'onde incidente.
- L'onde réfractée se propage dans le second milieu

On peut relier l'angle de l'onde transmise à celui de l'onde incidente grâce aux célérités des deux milieux et aux deux relations connues sous le nom de lois de Descartes en acoustique :

$$\theta_{inc} = \theta_r \quad \text{Équation I-1}$$

$$\frac{\sin \theta_{inc}}{c_1} = \frac{\sin \theta_t}{c_2} \quad \text{Équation I-2}$$

Avec :

$\theta_{inc}$  angle d'incidence de l'onde acoustique par rapport à la normale en rad (milieu 1).

$\theta_r$  angle de réflexion de l'onde acoustique par rapport à la normale en rad (milieu 1).

$\theta_t$  angle de réfraction de l'onde acoustique (transmise dans le milieu 2) par rapport à la normale en rad.

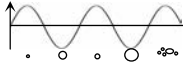
$c_1$  et  $c_2$  célérité de l'onde acoustique dans les milieux 1 et 2.

Ces lois ne sont pas sans rappeler les lois bien plus connues de Snell-Descartes en optique. Tout comme en optique, si  $c_1 < c_2$  on démontre l'existence d'un angle  $\theta_1$  au-delà duquel la réflexion est totale :

$$\theta_1 = \text{Arc sin} \left( \frac{c_1}{c_2} \right)$$

Les ultrasons étant des vibrations, lorsque des interfaces sont soniquées, si l'interface est « molle » (gaz-liquide ou liquide liquide) elle se met à vibrer, si elle est rigide c'est la particule entière qui est soumise à ces vibrations. Cette vibration modifie l'hydrodynamique de la couche limite (dont l'épaisseur diminue) et donc augmente le transfert de matière. Cet effet reste, dans la plupart des cas, comparable à une agitation mécanique, sauf pour les solides poreux, où les ultrasons peuvent avoir un impact bien plus important. En effet, les ultrasons pénètrent à l'intérieur des pores et y améliorent aussi le transfert contrairement à une agitation classique qui n'influe que sur le transfert externe.

L'absorption des ondes ultrasonores par le milieu provoque localement des gradients de densité d'énergie ultrasonore. La nature n'aimant pas les hétérogénéités,



il y a déplacement du liquide des zones de haute densité d'énergie vers les zones de basse densité, ce qui provoque une convection du liquide allant des zones proches de la source émettrice vers les zones éloignées de la source [Eckart, 1948]. Plus récemment Cadwell et Fogler [1971, cités par Contamine, 1993] ont observé ce phénomène de macromélange (acoustic streaming) pour des fréquences allant de 20 à 800 kHz.

Le mélange par vibration du milieu et le macromélange sont tous deux à l'origine de l'amélioration du transfert de matière sous ultrasons. Le premier agit sur la diffusion, le second sur la convection.

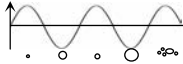
## ***1.2/ La cavitation***

Il est généralement reconnu que les effets majeurs des ultrasons sont dus au phénomène de cavitation. En effet, l'activité cavitatoire permet de transformer la densité d'énergie assez faible d'un champ acoustique en une haute densité d'énergie caractéristique du voisinage des bulles en cours d'implosion.

### **1.2.1/ Origine de la cavitation**

Il existe quatre types de cavitation :

- *La cavitation thermique* : plus connue sous le nom d'ébullition.
- *La cavitation optique* : par application d'un faisceau laser de forte intensité, cette méthode est utilisée pour l'étude des effets de la cavitation [Margulis, 1999 ; Lauterborn, 1980] par exemple.
- *La cavitation hydrodynamique*, provoquée par l'écoulement d'un liquide à forte vitesse. Ce type de cavitation fut le premier observé en 1894 par Sirs Thornycroft and Barnaby qui remarquèrent de sévères vibrations provenant de l'hélice de leur destroyer ; ce phénomène amena la British Navy à faire appel à Lord Rayleigh en 1917 qui confirma l'existence de la cavitation et qui modélisa l'implosion d'une bulle de cavitation prédisant ainsi les conditions extrêmes de température et pression entraînées [Suslick, 2001]. Ce type de cavitation est engendré par un venturi, une



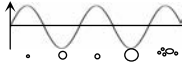
pompe, ou une hélice de bateau de sous marin ou d'agitateur. La cavitation hydrodynamique est indésirable parce qu'elle abaisse le rendement de la pompe ou de l'hélice et peut endommager l'hélice ou le moteur.

- *La cavitation acoustique*, provoquée par un son de forte intensité, généralement par les ultrasons de puissance, qui est le domaine d'intérêt de cette étude.

Ces différents types de cavitation, bien que provoqués par des phénomènes différents ont des origines similaires. Physiquement, pour qu'un tel phénomène se produise, il faut fournir une énergie capable de vaincre les forces de cohésion du liquide, c'est-à-dire que la pression du liquide doit devenir inférieure à sa tension de vapeur. Ces conditions sont réunies dans les zones de forte dépression où on voit alors apparaître des bulles qui contiennent à la fois du gaz (dissous dans le liquide) et de la vapeur du liquide. La dépression nécessaire à l'apparition des bulles dépend principalement des propriétés et de la pureté du liquide, on voit donc émerger la notion de seuil de cavitation, seuil de pression, ou de puissance. Pour les liquides purs, les forces de cohésion sont si fortes que les générateurs d'ultrasons actuellement disponibles ne sont pas assez puissants pour les faire caviter. Par exemple, l'eau pure nécessiterait des dépressions de l'ordre de 1000 bar pour caviter, alors que les générateurs les plus puissants produisent des dépressions de l'ordre de 50 bar. Heureusement, ces forces de cohésion sont affaiblies les nucléi de gaz présents dans le liquide (microbulles) ou à la surface d'impuretés (poussières) ou sur les parois du réacteur. D'une manière générale, la plupart des liquides possède suffisamment d'impuretés pour permettre à la cavitation d'avoir lieu. Pour l'eau courante, une dépression de seulement quelques bar va donner naissance à des bulles de cavitation [Suslick, 1989]. Les conditions d'apparition de la cavitation ne sont pas sans rappeler celles nécessaires à l'ébullition d'un liquide.

### **I.2.2/ Diffusion rectifiée**

Pendant une phase de détente, quand la pression à l'intérieur de la bulle est supérieure à  $P_g$ , la surface de la bulle augmente, la différence de concentration entre la bulle (zone de faible concentration) et le liquide (zone de forte concentration) constitue une force motrice du transfert de matière vers l'intérieur de la bulle : de la



vapeur de liquide et du gaz dissous diffusent dans la bulle.  $P_g$  est la pression du gaz qui serait en équilibre avec  $C_g$ , concentration au sein du liquide,  $P_g$  et  $C_g$  sont liées par la loi de Henry. Le phénomène inverse se produit pendant la phase de compression. On comprend facilement que la taille de la bulle et donc la surface d'échange disponible pour le transfert est plus grande pendant la phase de détente que pendant la phase de compression, donc la quantité de matière contenue dans la bulle (et donc sa taille) augmente avec le temps. Ce phénomène est appelé **diffusion rectifiée** [Eller et Flynn, 1964 cités par Ratoarinoro, 1992] [Kapustina, 1973].

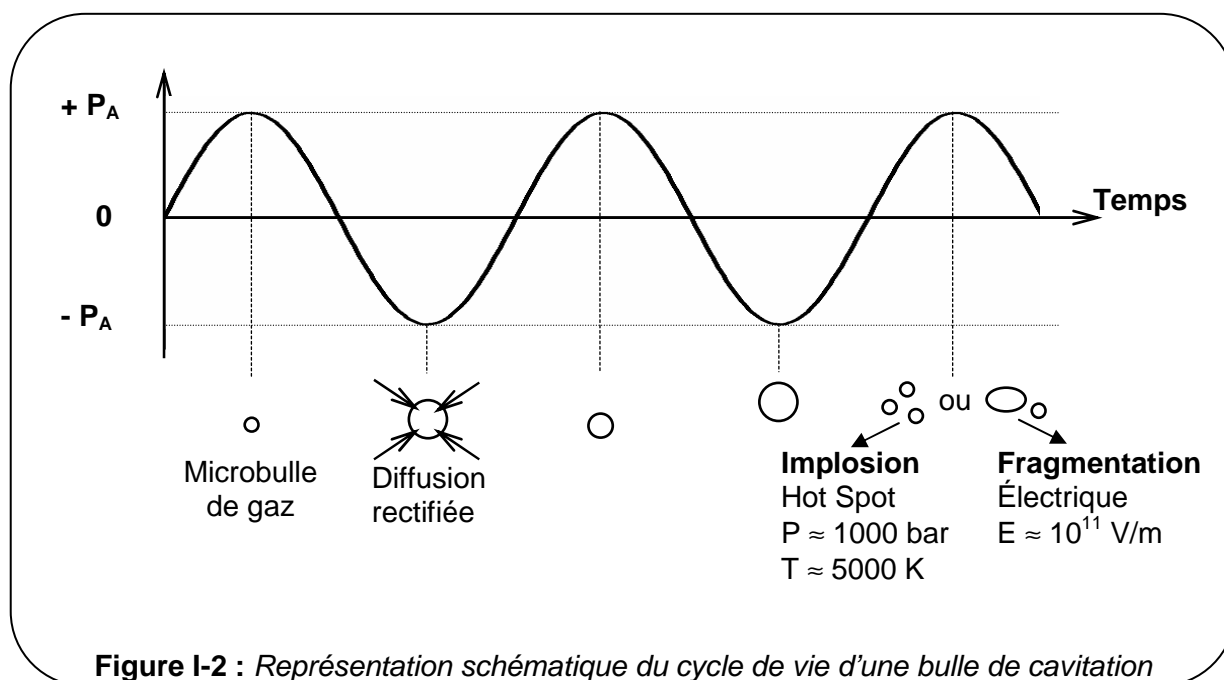
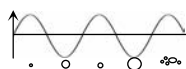
On distingue deux sortes de cavitation : stable ou transitoire.

### **I.2.3/ Cavitation stable**

Ce phénomène a lieu à faible intensité ultrasonore [Suslick, 1989], de l'ordre de 1 à 3 W/cm<sup>2</sup> [Ratoarinoro, 1992]. Dans ce cas, les bulles de gaz vibrent avec une faible amplitude autour d'une position d'équilibre pendant plusieurs cycles. Les bulles de cavitation stable peuvent osciller en résonance avec le champ ultrasonore, ou grossir par diffusion rectifiée et imploser (Figure I-2). L'amplitude d'oscillation des bulles est faible et leur durée de vie est grande.

### **I.2.4/ Cavitation transitoire**

Ce phénomène a lieu à forte intensité ultrasonore [Suslick, 1989], supérieure à 10 W/cm<sup>2</sup> [Ratoarinoro, 1992]. Ce type de bulles de cavitation grossit très rapidement puis implose violemment. Leur durée de vie n'excède pas quelques cycles et parfois même pas la fin d'un seul cycle. L'implosion de ces bulles conduit à la formation de nouveaux nuclei qui servent de germes de cavitation (Figure I-2).



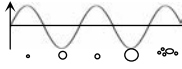
Il existe pour chaque fréquence ultrasonore une taille de bulle dont les amplitudes d'oscillations sont maximales : c'est le rayon de résonance. Ce rayon diminue avec la fréquence.

### I.2.5/ Conséquences de l'implosion d'une bulle de cavitation

La propagation de l'onde ultrasonore s'accompagne d'effets directs sur le milieu tel que l'élévation de sa température ou les effets de mélange, et des effets indirects liés pour la plupart à la cavitation.

#### I.2.5.1/ Cavitation homogène

Dès 1935 Frenzel et Schultes [cités par Contamine, 1993 et Suslick, 2001] observent que certains liquides soumis à forte cavitation peuvent émettre de la lumière ce phénomène est connu sous le nom de sonoluminescence. Les efforts faits pour comprendre ce phénomène peu commun aboutit à l'élaboration de deux théories : la théorie thermique dite du point chaud et la théorie électrique.



- *Théorie thermique* [Neppiras et Noltingk, 1950 cité par Loupy, 1996 et par Bouziane 1995], [Suslick, 1989]

La bulle de cavitation implose très rapidement et de façon quasi adiabatique, les conditions (P et T) à l'intérieur de la bulle devenant extrêmes. L'intérieur de la bulle, supposée sphérique, est alors le siège de réactions radicalaires ou de pyrolyses. Les températures et pressions exactes générées lors de l'implosion de la bulle de cavitation sont à la fois difficiles à calculer théoriquement et à mesurer expérimentalement, étant donnée la rapidité du phénomène (bien inférieur à la microseconde) et le fait que la cavitation ne peut être décrite par la thermodynamique classique. Le modèle le plus utilisé et le plus ancien est celui développé par Neppiras et Noltingk [1950].

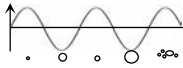
$$T_{\max} = T_0 \cdot (\gamma - 1) \frac{P_m}{P_{Rm}} \quad \text{Équation I-3}$$

$$P_{\max} = P_{Rm} \cdot \left[ (\gamma - 1) \frac{P_m}{P_{Rm}} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \text{Équation I-4}$$

Il permet d'obtenir les pressions et températures maximales atteintes dans la bulle lors de son implosion à partir de la connaissance de la pression maximale en phase liquide  $P_m$  (bar) (pression statique + pression acoustique maximale), de la pression dans la bulle lorsque son rayon est maximal  $P_{Rm}$  (bar) (pression minimale), (elle est en général prise égale à la tension de vapeur du liquide) de la température initiale de la bulle  $T_0$  (K) que l'on peut prendre égale à la température au sein du liquide et du facteur polytropique du gaz ( $\gamma$ ). Il en ressort que les gaz à fort  $\gamma$  et faible conductivité thermique favorisent la cavitation. Dans l'eau à 20°C contenant de l'azote ( $\gamma = 1,33$ ) ces équations conduisent à une température  $T_{\max} = 4200^\circ\text{C}$  et à une pression  $P_{\max} = 975$  bar. Ce sont respectivement la température à la surface du soleil et la pression au fond des océans, Donc des conditions non conventionnelles pour réaliser des réactions chimiques. La sonoluminescence est alors expliquée par la recombinaison de ces espèces instables.

- *Théorie électrique* [Margulis, 1994, 1999, 2002] :

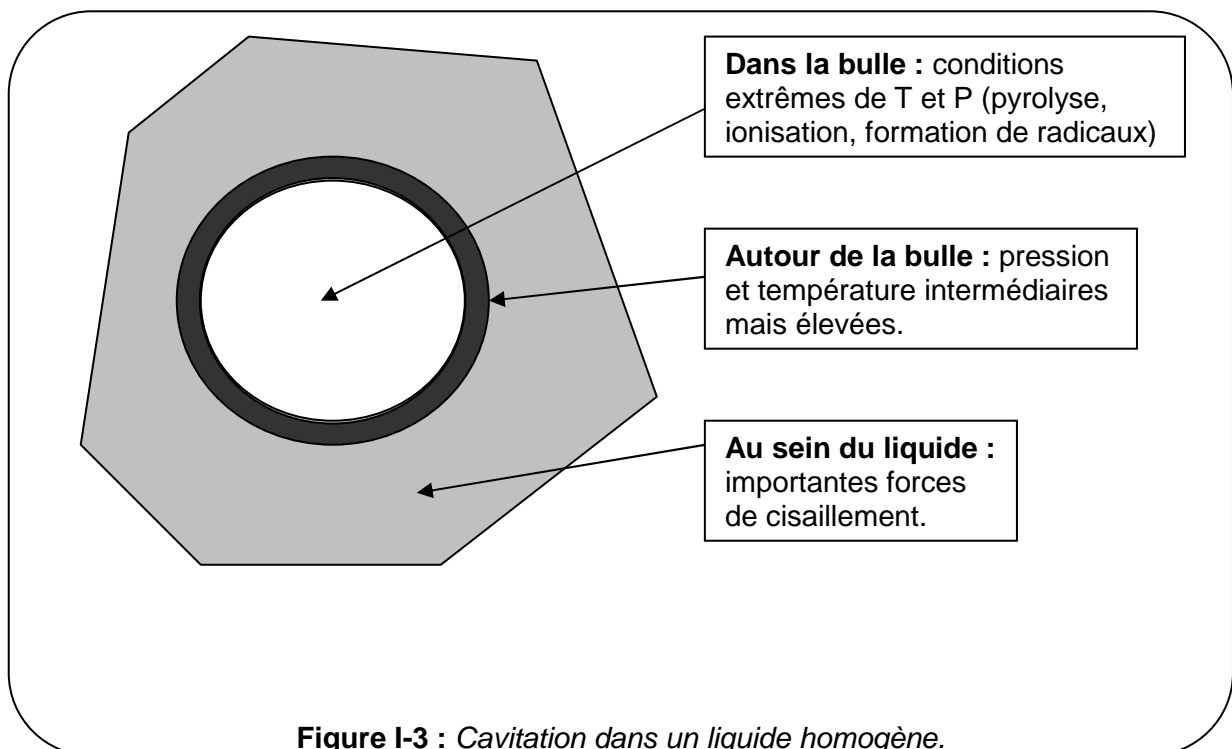
C'est le mécanisme proposé à l'origine par Frenzel et Schultes [1935] puis abandonnée au profit de la théorie thermique. C'est au russe Margulis que l'on doit la

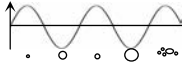


reprise récente de cette théorie (1990) et ses travaux font référence en la matière [par exemple : cité par Loupy, 1996, par Bouziane 1995 et par Suslick, 1994].

Cette théorie repose sur le principe que la bulle se déforme en produisant la polarisation de sa surface, cette polarisation provoque des champs électriques de l'ordre de  $10^{11}$  V/m. Les molécules contenues dans de la bulle sont alors ionisées il y a formations d'espèces chimiques extrêmement réactives tels que des radicaux libres. Cette polarisation conduit à une décharge électrique responsable de la sonoluminescence.

Il est à noter que l'implosion ou la fragmentation d'une bulle de cavitation entraîne de puissantes ondes de choc. En plus d'avoir un effet sur l'hydrodynamique et donc d'améliorer le transfert de matière dans le liquide environnant, ces ondes de choc sont capables d'avoir des effets mécaniques tels que la fragmentation d'interfaces (solide-liquide, liquide-liquide, gaz liquide). De plus ces deux mécanismes, bien que différents, conduisent tout deux à la production de radicaux libres qui est maintenant avérée expérimentalement. Certaines réactions radicalaires ou de transfert monoélectronique se trouvent ainsi favorisées par rapport à des réactions ioniques. C'est le phénomène connu sous le nom de commutation chimique.





Selon certains auteurs, la zone active n'est pas seulement l'intérieur de la bulle mais aussi son environnement proche. Suslick [1989] rapporte que le liquide entourant une bulle de cavitation implosant peut atteindre 2100 K (à titre de comparaison la température d'une flamme d'acétylène est de 2400 K). La Figure I-3 résume les effets de la cavitation selon la distance au centre de la bulle de cavitation.

#### *1.2.5.2/ Cavitation hétérogène*

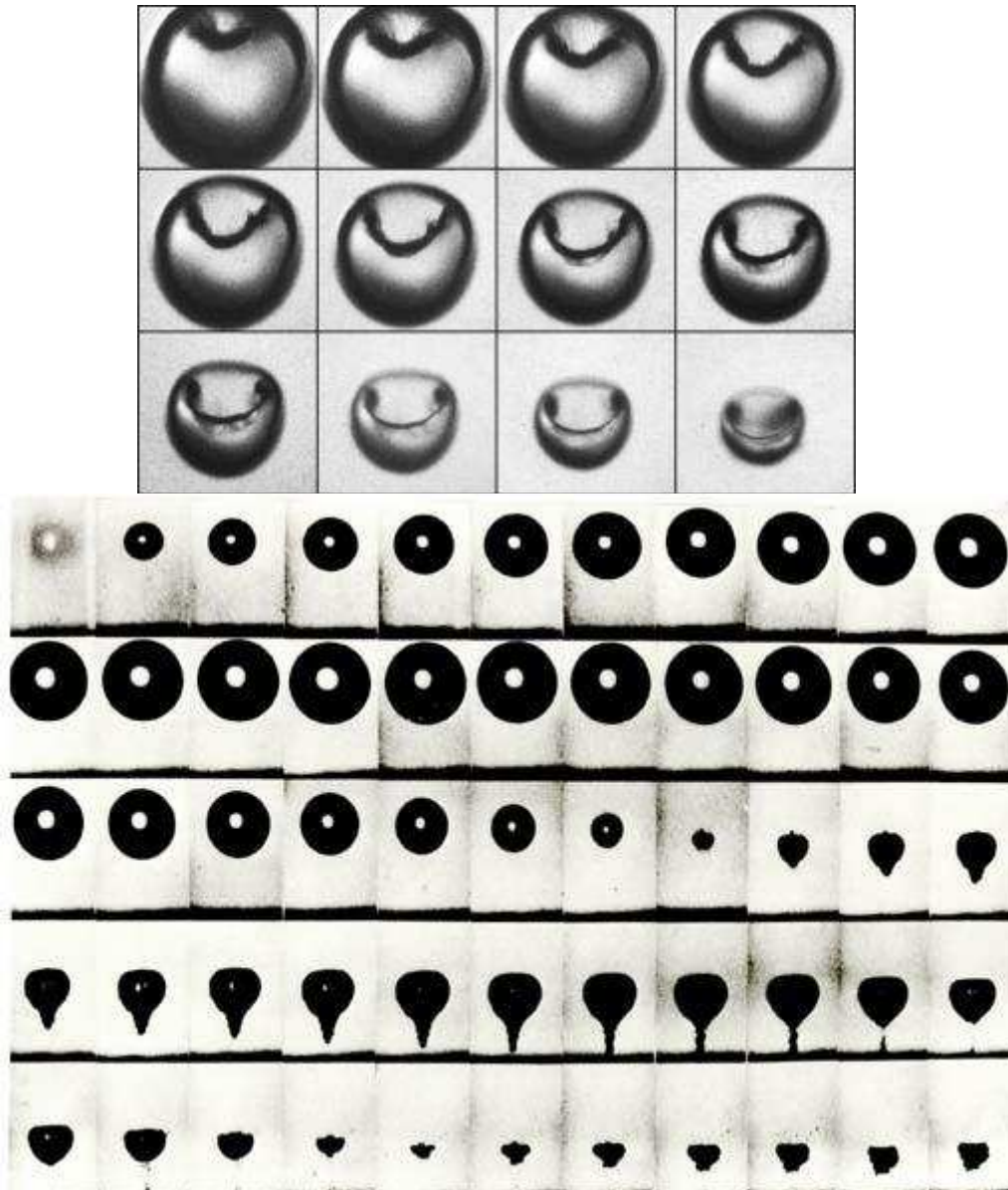
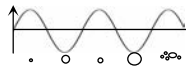
Il apparaît que les basses fréquences favorisent les effets mécaniques présentés dans la partie suivante.

##### ***Cavitation asymétrique :***

Quand la cavitation se produit près d'une surface (interface entre deux milieux : solide, liquide, ou gaz) elle diffère des théories décrites au paragraphe précédent. Depuis les années 70, les travaux de Lauterborn ont permis, grâce à des observations photographiques, de comprendre le collapse près d'une surface [par exemple : cité par Ratoarinoro, 1992, par Contamine, 1993, par Suslick, 1994 et par Loupy, 1996]. La Figure I-4 est issue des travaux de Lindau et Lauterborn [2001] pour la première partie (3 premières lignes d'images) : ces clichés pris à 45° au-dessus du solide permettent d'observer la formation du jet de liquide (impossible à voir sur la deuxième série d'images). Le reste des clichés proviennent aussi de Lauterborn [1980]. Sur les premières images de cette figure la bulle est encore quasiment sphérique puis elle se déforme du côté opposé à l'interface : puis un jet de liquide se dirige vers la surface solide (bas de l'image).

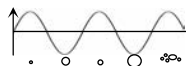
Lauterborn *et al.* ont estimé la vitesse de ce microjet à plus 400 km/h. Les forces lors de l'impact sur le solide sont alors considérables et peuvent causer de sérieux dommages au point d'impact. C'est ce phénomène qui cause l'érosion et la dégradation de surfaces solides (hélice, extrémité de sonde ultrasonore, corps de pompe...). L'impact du microjet s'accompagne d'un effet de mélange à proximité de la surface : le liquide contenu dans le microjet provient du cœur du liquide et renouvelle donc le liquide à proximité de la surface lors de l'impact. De plus, l'impact se faisant à forte vitesse, il entraîne des courants de convection capables d'accélérer la diffusion.





**Figure I-4 :** Formation et développement du microjet

Les effets sur les milieux polyphasiques découlent principalement de cette cavitation asymétrique. Il est à noter que ce phénomène ne peut survenir que si la surface est plusieurs fois plus grande que la bulle en résonance. Mais même dans ce cas, les ultrasons peuvent produire des effets importants. En effet les ondes de choc causées lors de l'implosion de bulles de cavitation, peuvent provoquer de violentes collisions entre des particules en suspension. Ces collisions se produisent à de telles vitesses que les conditions de fusion sont réunies au point d'impact, ces deux particules peuvent alors se retrouver « soudées ». De telles collisions peuvent induire



des changements de texture de la surface, de composition et de réactivité des ces particules en suspension [Suslick, 1994].

### ***Solide-liquide :***

En général, les réactions solide-liquide sont limitées par la surface active disponible et (ou) le transfert de matière solide-liquide.

L'effet des ultrasons provient principalement de la cavitation asymétrique décrite précédemment, cependant on distingue plusieurs cas.

*Les solides mous* : puisque ces solides sont déformables ils absorbent l'onde. Les ultrasons ont peu d'effet.

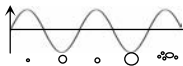
*Les solides friables* : l'impact des microjets de liquide casse les particules solides il y a donc augmentation de la surface active disponible pour la réaction et donc amélioration du rendement. C'est à la fois l'attrition du solide par les ultrasons et le mélange, qui dans ce cas provoquent une amélioration du rendement.

*Les solides durs* : ce sont par exemple des métaux qui sont souvent oxydés ou passivés. Dans ce cas l'impact des microjets n'est pas assez puissant pour briser le solide, cependant l'impact sur la surface provoque le nettoyage et la dépassivation du solide ainsi soniqué [Loupy, 1996]. La surface réactive disponible est ainsi augmentée. Il s'agit là d'un domaine d'application répandu des ultrasons en sonochimie, tout comme dans le cas des solides friables.

*Les solides poreux* : dans ce cas l'accélération de ce type de réaction est du à l'effet de mélange créé par les vibrations de l'onde. Contrairement à une agitation mécanique classique, les ultrasons pénètrent dans les pores et le transfert interne s'en trouve grandement amélioré.

### ***Liquide-liquide :***

Il s'agit là de réactions mettant en jeu deux phases liquides immiscibles, qui sont souvent limitées par le transfert d'un réactif d'une phase vers l'autre où il doit réagir. Les ultrasons à haute puissance permettent de créer une fine émulsion qui en augmentant l'aire interfaciale, facilite grandement le transfert de matière. La particularité des émulsions ainsi créées est d'être plus monodisperses que celles classiquement obtenues par agitation. La taille des gouttelettes obtenues dépend de la puissance ultrasonore, de la viscosité de chaque phase, de leur ratio (fraction volumique) et de la tension interfaciale. Il est aussi recommandé de commencer avec



une émulsion créée par agitation mécanique même très grossière avant de soniquer, sinon le temps de mélange peut être très long et dépendra, outre les paramètres cités auparavant, de la position et de la distance entre l'émetteur et l'interface liquide-liquide.

### **Gaz-Liquide :**

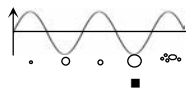
Ce cas est similaire à celui des systèmes liquide-liquide : les ultrasons ont pour effet principal d'augmenter l'aire interfaciale. Cependant ce n'est pas un domaine classique d'application des ultrasons. Cependant la présence de gaz dissous ou injection de gaz au sein même du liquide facilitent la cavitation. On peut penser que les effets connus des ultrasons et de la cavitation conduisent à une diminution de la taille des bulles, donc à une amélioration le transfert gaz-liquide. Kumar *et al.* [2004] ont étudié le transfert de matière gaz-liquide sous ultrasons. Du gaz est distribué via un fritté face à une sonde plongeante dans une solution dont la concentration en oxygène est enregistrée. Ils ont trouvé que les paramètres cruciaux sont la puissance ultrasonore, la distance entre la sonde émettrice et le distributeur de gaz, et le débit de gaz. D'autre part, ils ont relevé que les basses fréquences (20 kHz) sont plus favorables que les hautes fréquences (500 kHz).

L'augmentation du coefficient global de transfert est attribuée surtout à la diminution de taille des bulles par les ultrasons.

## **I.2.6/ La sonochimie**

A partir des différents effets des ultrasons sur les réactions chimiques, une classification des réactions sonochimiques a été faite. Cette distinction a été faite par Luche *et al.* [1990, 1994] et fut depuis largement reprise [par exemple : cités par Ratoarinoro, 1992, par Contamine, 1993, par Mason, 2003...]. L'auteur distingue :

- *La vraie sonochimie* : les ultrasons, par leur possibilité à produire des espèces réactives intermédiaires, accélèrent ou changent le mécanisme de la réaction, pour obtenir des produits différents de ceux obtenus dans des conditions de réaction "classique". En général les réactions impliquant un mécanisme ionique sont défavorisées par rapport à d'autres faisant intervenir un mécanisme monoélectronique ou radicalaire.



*La fausse sonochimie* : les ultrasons par leurs effets sur le transfert de matière peuvent accélérer un grand nombre de réactions comme les réactions polyphasiques. Cela concerne les effets mécaniques de la sonication.

La vraie sonochimie découle des effets de la cavitation homogène, tandis que la fausse principalement de la cavitation hétérogène. Cependant les deux sonochimies peuvent coexister. D'une manière évidente, la vraie sonochimie est le domaine de prédilection de la chimie de synthèse, quant à la fausse c'est celui du génie des procédés. Il existe de nombreux exemples de réactions sonochimiques dans la littérature et de nombreux livres ou reviews donnent un aperçu général de la sonochimie [Mason, 1999, Ashokkumar, 1999, Loupy, 1996, Bouziane 1995, Suslick, 1994, Luche, 1994, Contamine 1993, Ratoarinoro, 1992...]. Illustrons ce propos avec quelques exemples de réactions sonochimiques types dans les différentes configurations que nous venons de voir. Ces exemples proviennent des auteurs cités précédemment.

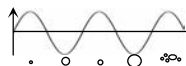
### ***Homogène :***

En absence de réactifs, la sonolyse de solvants conduit à l'apparition de nouvelles espèces. La sonolyse de l'eau permet de produire entre autres de l'eau oxygénée et du dihydrogène, la sonication d'une solution contenant de l'azote et de l'hydrogène conduit à la formation d'ammoniaque. La sonolyse d'hydrocarbures produit le même type de molécules que sa pyrolyse : du dihydrogène du méthane et de grandes quantités d'acétylène ( $C_2H_2$ ) ce qui s'explique par la stabilité de cette molécule à haute température.

### ***Solide-liquide :***

*Solide friable* : c'est le cas des solides inorganiques comme par exemple les hydroxydes, les alkoxydes, les hydrures et les complexes des métaux de transition. On citera les réactions d'alkylation, par exemple celle d'amines secondaires avec agent de transfert de phase, la synthèse de cyanures d'alkoyle, l'alkylation de l'indole, les benzylations d'amines, les condensations aldoliques en catalyse par transfert de phase....

*Solide dur* : on pourra citer les oxydations d'alcool, réduction d'halogénures aromatiques, oxymercuration d'oléfines, benzylations sélectives d'alcools, alkylation de phénol, réactions de Friedel-Crafts.



### **Liquide-liquide :**

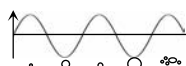
L'hydrolyse des esters demande souvent des conditions difficiles ; les ultrasons facilitent ce type de réactions, en réduisant la température et le temps de réaction. Les ultrasons améliorent aussi les hydrolyses de nitriles et de glycérols, les alkylations de thiocarbamates, les saponifications d'esters, l'alkylation de l'azoture de sodium, l'hydrolyse d'huiles naturelles en milieu alcalin, entre autres.

Prenons l'exemple souvent cité des travaux de Moon *et al.* [1979, cités par Loupy, 1996, Bouziane, 1995, Ratoarinoro, 1992...]. En absence de catalyseur, les esters sont saponifiés par la soude en milieu aqueux. Avec une agitation mécanique et à reflux le rendement est seulement de 15% en 1h30, alors que sous ultrasons à température ambiante, le même rendement est atteint au bout de seulement 10 min et 94% en 60min.

### **Autre :**

Bien que les gaz ne cavitent pas l'utilisation des ultrasons en système gaz liquide a montré une augmentation de certaines réactions influencées par le transfert. Par exemple le crackage du cumène en propène et benzène en présence de catalyseur voit son coefficient de transfert de matière augmenté de 40% lorsque la réaction est contrôlée par le transfert externe. Si la réaction est contrôlée par un mécanisme de diffusion à l'intérieur des pores la constante de vitesse augmente de 160%.

On pourra aussi retenir les réactions organométalliques, en effet, les métaux sont des solides durs passivés et le mécanisme de telles réactions est monoélectronique, donc les ultrasons ont, sur ce type de réactions, un effet combiné de vraie et fausse sonochimies (réaction de Barbier, de Cannizzaro, de Reformatsky...). Les réactions catalytiques sont elles aussi améliorées par les ultrasons. Dans ce type de réactions les ultrasons peuvent être utilisés de plusieurs façons. Avant la réaction, pour la préparation du catalyseur les ultrasons peuvent permettre d'activer les métaux pour préparer ou activer le catalyseur. Par exemple la sonication pendant la réduction de sels de métaux conduit à des catalyseurs plus actifs que ceux obtenus par agitation classique. Pendant le greffage de particule de catalyseur sur un support solide inerte (silice, alumine...), ou alors lorsque le catalyseur est préparé par cristallisation ou précipitation, les ultrasons par leurs effets de décapage et d'attrition des solides conduit à des tailles de particule plus petites, et donc à des catalyseurs plus actifs. L'autre possibilité est de soniquer pendant la réaction catalytique, et l'effet des ultrasons peut être alors d'ordre mécanique en accélérant le transfert de matière, le



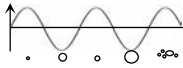
mélange entre phases (réduction de la taille des particules), en activant des surface passivées, ou en favorisant les réactions de transfert monoélectronique.

Par exemple Disselkamp *et al.* [2005] rapportent l'accélération de l'hydrogénation du cinnamaldehyde catalysés par le platine et le nickel par ultrasons qui ont aussi amélioré l'activité catalytique des métaux. Le même auteur [Disselkamp, 2004] rapporte que l'hydrogénation du 3-buten-2-ol sous ultrasons conduit à une augmentation de 700% de la sélectivité et une activité multipliée par 53 et ce grâce à un additif (pentanol) qui rend la cavitation possible.

Un cas peu cité est celui de l'hydroformylation d'alcènes. Un brevet allemand de 1988 [Cornils, 1988], rapporte un effet significatif des ultrasons sur l'hydroformylation en catalyse biphasique d'alcènes ( $C_2$  à  $C_{20}$ ). Le catalyseur est un complexe de Rhodium maintenu en phase aqueuse par un ligand phosphiné. Les conditions explorées sont vastes, 1-100 bar, 20-160°C, rétention de la phase organique de 1 à 50%. Lors de l'hydroformylation de l'hexène le catalyseur voit son activité tripler grâce aux ultrasons.

En conclusion les effets des ultrasons sur la matière sont divers et peuvent aussi bien être physiques que chimiques. Nous retiendrons que suivant les cas, les ultrasons permettent d'éviter l'utilisation ou de réduire l'ajout de catalyseurs, d'agents de transfert de phase, de produits dépassivant (acide ou iode pour le nettoyage des métaux) ou de cosolvants. Ils peuvent permettre de simplifier les protocoles opératoires et d'agir dans des conditions plus douces (température, pression, solvant...). Ils peuvent changer le chemin réactionnel, on parle alors de commutation sonochimique. D'une manière générale, les transferts sont facilités, la surface d'échange augmentée par les forces de cisaillement provoquées par l'onde de choc des implosions cavitationnelles ou la cavitation asymétrique, les solides sont divisés et décapés. Tous ces phénomènes conduisent à une amélioration du rendement, de la sélectivité, ou une diminution du temps d'induction des réactions chimiques.

Il est évident que nous n'avons évoqué que des cas où les ultrasons ont un effet bénéfique. La sonication peut n'avoir aucun effet sur le système réactionnel. Par exemple les ultrasons peuvent provoquer l'agglomération de particules solides et ainsi désactiver un catalyseur.



### **I.2.7/ Paramètres influençant la cavitation**

La cavitation est influencée par des paramètres propres à l'onde (fréquence, puissance), mais aussi par les propriétés du milieu soniqué et les conditions opératoires. Reprenons les principaux paramètres.

#### ***Puissance***

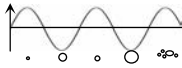
Il s'agit là du paramètre qui a l'effet le plus marqué. Une puissance minimale est requise pour que la cavitation ait lieu (seuil de cavitation). L'effet des ultrasons augmente avec la puissance injectée. Cependant il existe une limite physique : lorsque la cavitation devient trop intense, un bouclier de bulles (bubble shielding) de cavitation se forme sur la surface émettrice. Les gaz conduisant moins bien les ondes que les liquides, l'onde est fortement amortie par ce coussin de bulles, ce qui diminue l'effet des ultrasons. Une solution consiste à éteindre le générateur de manière cyclique (pulsations) afin d'évacuer ce bouclier de bulles.

#### ***Fréquence***

Afin de pouvoir étudier l'effet de la fréquence, il faut que la puissance ultrasonore soit fixe, or étant donné le large domaine de fréquence couvert par les ultrasons, cela demeure très difficile car chaque fréquence requiert un émetteur. D'une manière générale, les auteurs ne sont pas tous d'accord sur l'effet de la fréquence. Il est cependant reconnu que les basses fréquences favorisent les effets physiques et les hautes fréquences les effets chimiques des ultrasons. Augmenter la fréquence diminue la profondeur de pénétration de l'onde, donc le volume soniqué, mais elle diminue aussi la pression maximale atteinte lors de l'implosion et donc la violence de la cavitation. Cum *et al.* [1992] notent un optimum de fréquence pour la réaction de Weissler.

#### ***Température***

Une augmentation de la température diminue la solubilité des gaz dans les liquides, et augmente la tension de vapeur du solvant, donc le seuil de cavitation est abaissé. Cependant il est prouvé qu'une augmentation de la température diminue l'efficacité des ultrasons. Dans le cas des réactions chimiques, il faut tenir compte de la loi d'Arrhenius. Dans la pratique en présence de ces effets antagonistes, on observe une température optimale [Mason, 1988].



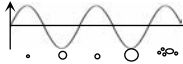
## **Pression**

Une augmentation de la pression conduit à une augmentation du seuil de cavitation, en effet, les forces de cohésion du liquide augmentent avec la pression statique et donc l'énergie nécessaire pour vaincre ces forces est accrue. Cependant il est reconnu [Neppiras, 1980 et Chendke, 1983] qu'augmenter la pression statique intensifie l'effet de l'implosion. Dans les équations de Noltingk et Neppiras [1950] (Équation I-3 et Équation I-4) une augmentation de la pression statique conduit à une augmentation de  $P_m$ . Par conséquent, la température et la pression maximales lors du collapse sont accrues, et l'implosion a des effets plus violents. Par le calcul Neppiras [1980] obtient un maximum de l'effet de la pression statique sur les conditions du collapse. A pression acoustique, fréquence et rayon initial constants, la pression statique induit l'augmentation de la pression maximale du collapse, puis une diminution lorsque la pression statique s'approche de la pression acoustique. Ce résultat a été retrouvé expérimentalement par Chendke *et al.* [1983] qui observent un maximum d'intensité lors de la sonoluminescence d'eau saturée en azote lorsque la pression statique augmente. De même Cum *et al.* [1988] a noté qu'il existe un maximum dans le rendement de l'oxydation de l'indane lorsque la pression statique varie. Ce maximum change en fonction de la fréquence ultrasonore.

## **Gaz**

Dans les équations de Noltingk et Neppiras [1950] (Équation I-3 et Équation I-4) l'influence du facteur polytropique ( $\gamma$ ) est primordiale. Ce facteur dépend de la nature du gaz, un gaz monoatomique de type gaz rare donne des températures et pressions maximales plus élevées que des gaz diatomiques. L'argon par exemple est depuis longtemps reconnu comme promoteur des effets de la cavitation (par rapport à l'air par exemple). Cependant on observe expérimentalement que deux gaz monoatomiques ne conduisent pas aux mêmes effets, le xénon est plus efficace que l'hélium par exemple [Suslick, 1989]. Ce qui amène à dire qu'une autre propriété du gaz, qui n'apparaît pas directement dans les équations de Noltingk et Neppiras [1950] influe sur la cavitation : la capacité calorifique. La température atteinte lors de l'implosion sera plus haute si le gaz conduit mal la chaleur, c'est le cas du xénon. Moins un gaz conduit la chaleur, plus elle sera transmise au milieu. Au contraire, l'hélium qui a une grande capacité calorifique peut même annuler les effets sonochimiques [Suslick, 1989]. En effet, l'argon a une capacité calorifique 10 fois plus faible que l'hélium et 3 fois plus grande que le xénon. Enfin un effet plus évident du gaz est sa solubilité : augmenter la



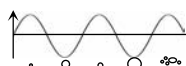


quantité de gaz dissous facilite l'apparition de la cavitation. Les propriétés de la vapeur du solvant interviennent aussi et leurs effets sont les mêmes que ceux du gaz décrits au paragraphe précédent.

### ***Liquide***

Les propriétés du liquide qui peuvent influencer sur l'effet des ultrasons sont la tension de vapeur, la tension interfaciale et la viscosité. Comme pour la température, une augmentation de la tension de vapeur du liquide facilite l'apparition de la cavitation mais réduit les pressions et températures atteintes dans la bulle lors de son implosion.

Dans une moindre mesure, la tension interfaciale et la viscosité affectent aussi le seuil de cavitation. Plus elles sont élevées, plus la cohésion du fluide est forte et donc la cavitation sera plus difficile à obtenir. Indépendamment des ultrasons, les bulles formées sont plus petites si la tension interfaciale est élevée. La viscosité joue aussi un rôle important dans la propagation de l'onde : la viscosité augmente l'absorption de l'onde, c'est-à-dire que l'énergie acoustique est dégradée en chaleur et la zone active ultrasonore voit son volume diminuer. Mais le paramètre d'importance reste la tension de vapeur.



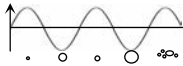
D'une manière synthétique, ces effets sont repris dans le Tableau I-2

| Paramètre     | Propriété   | Effet   |
|---------------|---|---|
| fréquence ↗   | période d'implosion ↘   | taille de résonance ↘   |
| puissance ↗   | taille zone réactive ↗  | nombre d'implosions par volume ↗  |
| température ↗ | pression de vapeur saturante ↗  | contenu de la bulle ↗<br>violence de l'implosion ↘                                    |
| pression ↗    | pression totale ↗<br>solubilité du gaz ↗  | intensité de l'implosion ↗<br>contenu de la bulle ↗                                   |
| gaz           | facteur polytropique ( $\gamma$ ) ↗<br>conductivité thermique du gaz ↗<br>solubilité du gaz ↗ | intensité de l'implosion ↗<br>intensité de l'implosion ↘<br><br>contenu de la bulle ↗ |
| liquide       | pression de vapeur saturante ↗<br>tension superficielle<br>viscosité ↗                        | intensité de l'implosion ↘<br><br>seuil de cavitation ↗<br>seuil de cavitation ↗      |

**Tableau I-2 : Tableau récapitulatif de l'effet des paramètres sur la cavitation.**

### Géométrie

Notons qu'en plus des paramètres cités précédemment, les paramètres géométriques ont leur importance. La géométrie du réacteur : sa forme et la hauteur de liquide sont de premier ordre ; Il en va de même pour la position et le type d'appareillage ultrasonore choisi. Tout cela a un effet principalement sur la



propagation de l'onde dans le milieu et sa réflexion sur les parois et donc la répartition de l'onde dans le réacteur.

### **I.2.8/ Mesure de puissance ultrasonore**

Afin de pouvoir développer un procédé sous ultrasons les spécialistes du génie des procédés ont besoin de connaître l'énergie transmise par les ultrasons au milieu soniqué. Il ne s'agit pas là d'un problème aussi simple qu'il y paraît, le parcours de la littérature montre vite l'ampleur du problème qui a été à l'origine d'une polémique il y a quelques années [Mason *et al.*, 1992].

Suivant les auteurs, on peut voir des densités de puissance ultrasonore exprimées en W par cm<sup>2</sup> de surface émettrice, ou par m<sup>3</sup> de liquide irradié, sans précision sur la méthode de mesure de la puissance ; on peut aussi trouver une puissance électrique lue sur le générateur, ou le wattmètre placé en amont, ou une tension, ou bien encore une intensité aux bornes du transducteur, ainsi que des mesures de puissances dissipée par calorimétrie [Contamine, 1993].

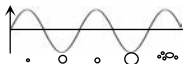
On distingue les mesures locales qui permettent de connaître la répartition des effets des ultrasons dans le réacteur, et les mesures globales qui permettent de connaître la puissance totale transmise par les ultrasons au réacteur.

#### **Mesure électrique :**

C'est la méthode la plus simple. Un wattmètre est placé en amont du générateur d'ultrasons, on mesure la puissance consommée par le générateur pendant qu'il émet des ultrasons puis on déduit celle mesurée à vide (générateur sous tension sans émission d'ultrasons). C'est généralement la puissance donnée par le constructeur, or comme toute transformation d'énergie, la conversion d'énergie électrique en énergie mécanique ne se fait pas sans pertes. Le rendement ne dépasse pas 50% et est plutôt de l'ordre de 30%. Donc la puissance mesurée ainsi est surestimée. Cependant c'est souvent cette puissance qui est utilisée dans la littérature.

#### **Mesure chimique :**

Il s'agit de mesurer, en présence d'ultrasons, l'accélération d'une réaction chimique bien connue. L'avantage est que cette méthode mesure directement l'effet qui nous intéresse : l'accélération d'une réaction chimique et non un phénomène



physique qu'on ne sait pas toujours relier à la sonochimie. Les plus utilisées sont l'oxydation de l'ion iodure, l'oxydation du tétrachlorure de carbone. Cependant la manipulation du tétrachlorure de carbone est très dangereuse entre autres pour sa toxicité sur l'homme et l'environnement. Son utilisation en laboratoire est maintenant proscrite. Une méthode chimique est le piégeage des radicaux par le 2,2-diphényl,1,1-dipicrylhydrazyl, qui est un radical libre stable. De couleur bleue, il se décolore lorsqu'il piège un radical, la décoloration de la solution est suivie par spectrophotométrie. Ces trois réactions ne mesurent que la vraie sonochimie.

### **Mesure électrochimique :**

Cette méthode est basée sur la mesure du coefficient de transfert de matière, en régime diffusionnel à la surface d'une mini électrode placée dans une solution red/ox [Contamine, 1993]. On obtient une mesure locale de l'effet mécanique de la cavitation.

### **Mesure thermique :**

Si on suppose le réacteur adiabatique, et si on admet que la puissance transmise par les ultrasons est intégralement transformée en chaleur, l'équation suivante nous donne directement l'énergie ultrasonore dissipée :

$$P_{us} = m_e \cdot C_{pe} \cdot (dT/dt)_{t=0}$$

**Équation I-5**

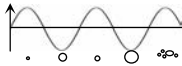
Cette équation permet de calculer la puissance ultrasonore dissipée  $P_{us}$  (en W) dans une masse  $m_e$  d'eau (en kg) de capacité calorifique  $C_{pe}$  (en J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) qui subit une élévation initiale de température de  $dT$  (en K) pendant un temps  $dt$  (en s). Dans la pratique on calorifuge le mieux possible le réacteur, on relève l'évolution de la température en fonction du temps, la pente de la courbe à l'origine nous donne  $P_{us}$ . Cette méthode est celle qui a été retenue et sera détaillée dans le chapitre II.

### **Mesure thermoélectrique :**

C'est une mesure locale de l'élévation de la température d'un matériau absorbant les ultrasons (silicone, liège), dans lequel est noyé un thermocouple. La puissance est obtenue avec une relation analogue à la méthode thermique, sauf qu'au lieu de la capacité calorifique du fluide, on tiendra compte des propriétés du solide absorbant.

### **Mesure optique :**

Une sonde optique reliée à un photomultiplicateur mesure localement l'intensité de la lumière émise par sonoluminescence.



### **Mesure de l'érosion :**

Le principe est de plonger une feuille d'aluminium dans le réacteur pendant un temps donné. Si la feuille n'est pas trop épaisse, la cavitation provoque l'érosion de la feuille de métal. Si on admet que le nombre et la taille des trous sont proportionnels à l'intensité de la cavitation, la pesée avant et après sonication donne une information sur la puissance totale dissipée. De plus la façon dont ces trous sont répartis sur la feuille renseigne sur la répartition de la puissance à l'intérieur du réacteur. C'est une méthode qui malgré sa simplicité peut apporter des informations qualitatives sur la cavitation. Par contre on ne pourra comparer deux mesures que si elles ont été faites avec des feuilles de mêmes dimensions et soniquées pendant le même temps.

## **I.3/ Générateurs et émetteurs**

### **I.3.1/ Génération d'ultrasons**

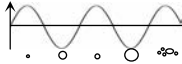
On distingue trois types de convertisseurs différents pour produire des ultrasons de puissance :

- Les convertisseurs mécaniques
- Les convertisseurs piézo-électriques
- Les convertisseurs magnétostrictifs

Les convertisseurs mécaniques produisent l'onde à partir d'une vibration mécanique provoquée par la circulation d'un fluide. Les convertisseurs piézo-électriques et magnétostrictifs transforment un courant électrique ou un champ magnétique alternatif en vibration mécanique. Pour ces convertisseurs, un générateur électrique qui transforme un courant électrique 50 Hz en courant alternatif à la fréquence et à la puissance désirée est nécessaire. On gardera à l'esprit que la géométrie est importante dans ce paragraphe elle détermine entre autres la fréquence de vibration.

### **Les convertisseurs mécaniques**

Le principe est la circulation d'un fluide à grande vitesse. On distingue les sifflets des sirènes. Dans le cas des sifflets, le fluide à soniquer est directement envoyé sur



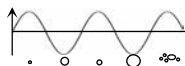
une lame vibrante qui, sous l'action de la pression, va se mettre à vibrer et produire une onde ultrasonore. Dans le cas de la sirène, un rotor entraîné par un moteur va faire circuler de l'air dans une cavité avec un stator, ce qui va générer un ultrason, de l'autre côté du stator circule le fluide à soniquer. Ces convertisseurs permettent de travailler en continu (obligatoire pour les sifflets). Le faible coût d'investissement, leur rendement énergétique, leur facilité d'entretien et d'utilisation font que les sifflets ont été très utilisés en industrie agroalimentaire.

### ***Les convertisseurs piézo-électriques***

Des céramiques polarisées (par ex : plomb-titanate-zirconate, titanate de baryum) sont placées dans un champ électrique alternatif. Le champ électrique a pour effet une déformation de la céramique qui crée ainsi l'onde acoustique. Les avantages de ces convertisseurs sont nombreux. Ils sont petits, peu chers, légers et d'une grande gamme de formes ; d'autre part ils offrent une meilleure conversion électroacoustique que les magnétostrictifs. Par contre deux phénomènes peuvent altérer les propriétés piézoélectriques de la céramique : l'échauffement (la température du transducteur ne doit pas dépasser 150-200 °C) et le vieillissement [Keil et Swamy, 1999]. Ce sont les plus utilisés.

### ***Les convertisseurs magnétostrictifs***

Ce sont des alliages possédant des propriétés magnétiques du type fer-chrome-vanadium ou fer-nickel. Soumis à un champ magnétique, ces alliages se compriment et lorsque le champ est coupé, ils se dilatent. C'est ce qui crée la vibration mécanique à l'origine de l'onde acoustique. Ce champ magnétique alternatif est créé par un courant alternatif qui traverse un bobinage entourant l'alliage magnétostrictif. Ce type de convertisseur résiste mieux à des températures élevées, ils peuvent générer de très fortes puissances (jusqu'à quelques dizaines de kW), et sont capables de fonctionner en continu. Mais leur principal avantage est de ne nécessiter aucune maintenance. Ils sont donc plus robustes que les piézoélectriques mais ont une conversion électroacoustique plus faible [Keil et Swamy, 1999].

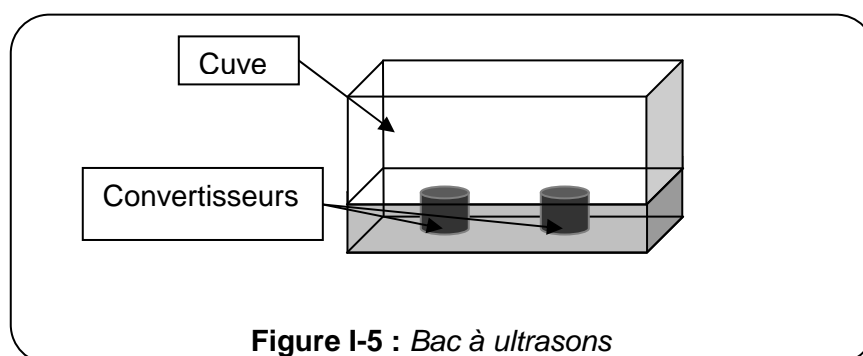


### I.3.2/ Sonoréacteurs

Nous décrivons ici brièvement les principaux types de sonoréacteurs rencontrés à l'échelle du laboratoire. Les réacteurs ici présentés fonctionnent en général avec des convertisseurs piézo-électriques. On distingue deux formes différentes : les bacs et les sondes.

#### **Les bacs**

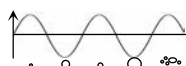
C'est certainement le type d'appareil le plus répandu car ils sont peu chers et sont très utilisés en nettoyage de solides, le plus grand domaine d'application industrielle des ultrasons. Il en existe de toutes tailles (moins d'un litre à plusieurs m<sup>3</sup>) et la gamme de puissance est large. Ces bacs sont généralement composés d'une cuve parallélépipédique et ils sont compacts : le générateur se situe en dessous du bac. Des convertisseurs sont posés à plusieurs endroits de la cuve sur le fond et/ou les côtés suivant la répartition du champ acoustique que l'on veut obtenir.



**Figure I-5 : Bac à ultrasons**

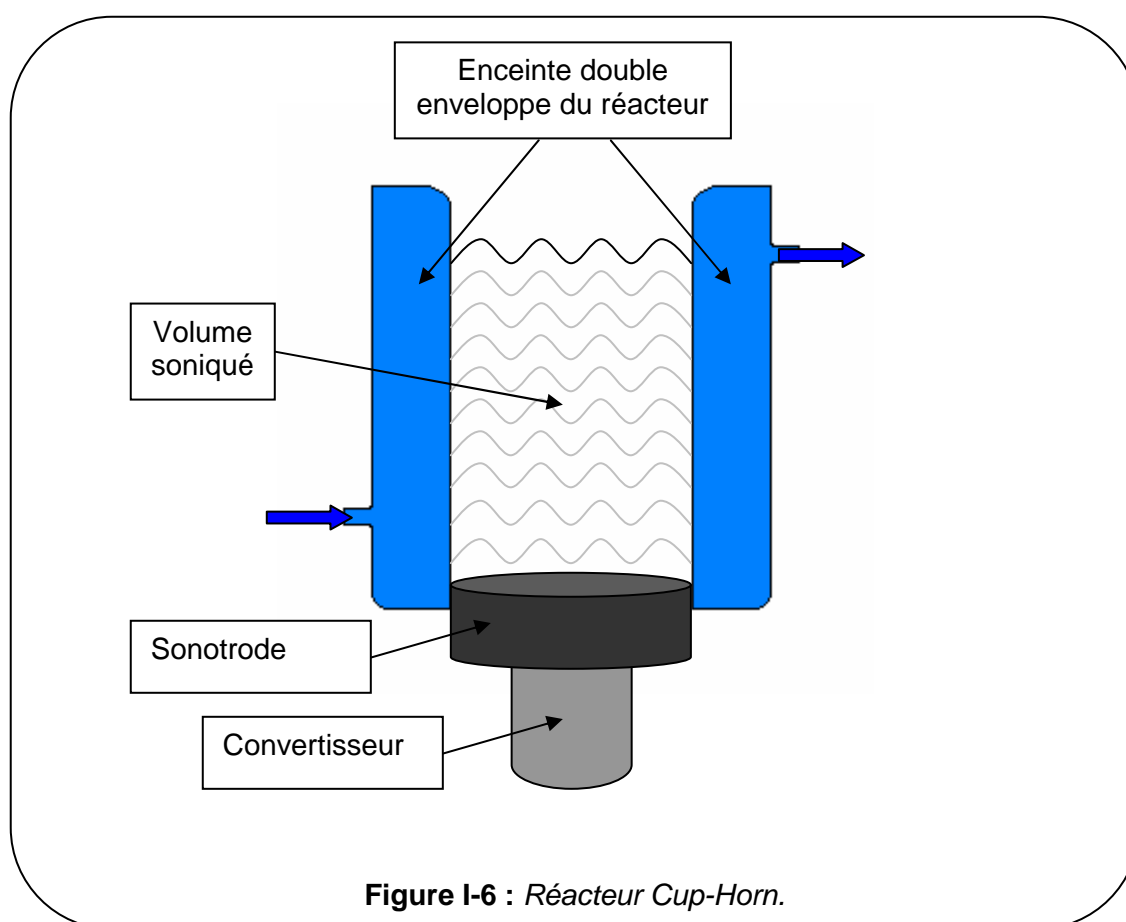
Il existe des cuves d'autres formes que celle présentée sur la Figure I-5 entre autres des bacs hexagonaux avec des transducteurs placés sur ses 6 faces latérales.

Ces sonoréacteurs peuvent être utilisés de plusieurs façons. Soit on se sert directement de toute la cuve comme d'un sonoréacteur (cas du nettoyage d'un solide), soit on remplit la cuve d'un liquide de couplage et on plonge un récipient contenant la solution à soniquer. La hauteur de liquide dans le récipient et la hauteur de liquide de couplage conditionnent la répartition et la transmission de l'onde et donc dans la puissance reçue par un milieu irradié. Leurs principaux inconvénients sont de ne fonctionner qu'à une fréquence fixe et en général le seul paramètre que l'on peut régler est le temps de sonication et non pas la puissance. D'autre part la puissance



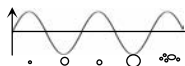
acoustique de ce genre d'appareils est faible et sa répartition est très hétérogène. Bien que très faciles d'utilisation et très répandus, ces sonoréacteurs ne sont pas conseillés pour une étude rigoureuse.

Une variante de ces bacs est le réacteur Cup-Horn, où le convertisseur et sa sonotrode sont placés en fond d'un réacteur cylindrique ouvert à double enveloppe (Figure I-6).



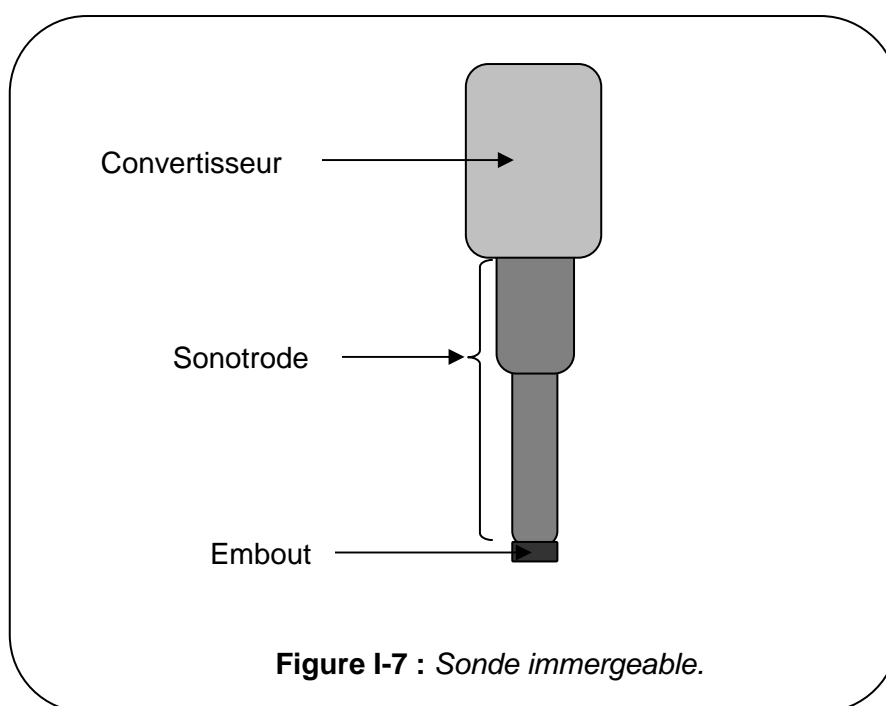
La double enveloppe permet un contrôle de la température grâce à la circulation d'un fluide caloporteur et la répartition du champ acoustique est bien connue. L'espace au-dessus du réacteur est laissé libre pour placer agitation mécanique, capteur de température ou sonde (pH, oxymètre...). Ce type de réacteur demande une bonne étanchéité à la base entre la sonotrode et le corps du réacteur, et l'étanchéité de la sonotrode elle-même autour de la surface vibrante.





### Les sondes

La vibration mécanique émise par le convertisseur se propage le long de la sonotrode jusqu'à un embout interchangeable (à cause de l'érosion due à la cavitation). On peut aussi changer la sonotrode afin de faire varier la surface émettrice, avoir des puissances surfaciques variables ( $W/cm^2$ ) et des formes de front d'onde différentes. À puissance constante, le volume de zone active croît avec la surface d'émission. La fréquence de résonance de la sonde dépend de sa géométrie, et est réglée en faisant l'accord au générateur ; donc changer la sonotrode revient à changer la fréquence de résonance. Le corps des sonotrodes sont en alliage de titane afin d'éviter leur corrosion et leur érosion.

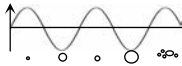


**Figure I-7 : Sonde immergeable.**

La sonotrode peut être plongée directement dans le récipient à irradier comme un bécher ou un réacteur double enveloppe. Les sondes peuvent être munies d'une bride qui permet une utilisation dans un grand nombre de configurations. On peut les fixer sur une cellule à l'intérieur de laquelle on fait circuler un fluide à soniquer, donc sur des procédés en continu, ou sur un réacteur autoclave, ce qui est le cas de notre étude (chapitre III).

### Autres

Il existe de nombreuses autres géométries de sonoréacteurs. On peut en trouver des tubulaires à l'intérieur desquels on fait circuler la solution à traiter. En forme de



creuset, dans ce cas le volume réactionnel est dans la sonotrode. Des transducteurs submersibles, compacts et mobiles, permettent de transformer n'importe quel récipient en sonoréacteur. Des sonotrodes qui au lieu de vibrer longitudinalement vibrent radialement. Il existe aussi des sonoréacteurs possédant deux sources ultrasonores émettant à deux fréquences différentes, afin de combiner les avantages de hautes et des basses fréquences. Des réacteurs fonctionnent aussi en combinant cavitation acoustique et hydrodynamique. La cavitation hydrodynamique a un coût énergétique plus faible mais une durée de vie plus courte que la cavitation acoustique. La cavitation est induite hydrodynamiquement et est entretenue en aval par les ultrasons. La sonotrode peut aussi prendre la forme d'un plateau vibrant qui permet une répartition homogène du champ acoustique.

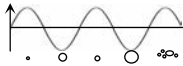
### **I.3.3/ Applications**

Il s'agit d'une vue d'ensemble des différentes applications des ultrasons, cette liste ne se veut pas exhaustive et est constituée d'un digest des différents auteurs citées dans ce manuscrit [Ashokkmar, 1999 ; Contamine, 1993 ; Kapustina, 1973 ; Loupy, 1996 ; Mason, 1988 ; Ratoarinoro, 1992 ; Shoh, 1975...] ainsi que des applications proposées par les équipementiers (SinapTec, BRANSON ultrasonic, Ultrawaves Gmbh...).

Le domaine d'application le plus répandu est celui du nettoyage et du dégraissage des solides grâce à des bacs à ultrasons.

Les ultrasons sont utilisés pour dégazer des liquides, dans des liquides visqueux types huile, gélatine, verre ou métal fondu, entre autres dans l'industrie métallurgique où l'inclusion de bulles est un problème lors du refroidissement. Ce phénomène fera l'objet du paragraphe suivant.

On retrouve des utilisations en atomisation de particule solides et pour la production d'aérosols monodisperses. Ils sont aussi employés en extraction solide-liquide pour extraire des principes actifs de plantes par exemple Les ultrasons sont aussi utilisés pour produire des émulsions (mayonnaise par exemple). Ils sont aussi utilisés en cristallisation, en tamisage, en décolmatage, en démoussage. En électrochimie la sonication permet de déposer des couches plus uniformes, plus denses et plus rapidement, ceci est en partie dû à l'effet du dégazage. Ils sont aussi



utilisés en traitement ou prétraitement de boues ou de fumées. En désinfection on exploite leur capacité à rompre les membranes des cellules (ici bactéries).

Enfin en médecine de nombreuses applications ont été développées. Les deux plus connues sont le détartrage dentaire et la lithotripsie. Des tumeurs cancéreuses, ou des calculs peuvent ainsi être traités sans intervention chirurgicale (90% des calculs peuvent être traités sans anesthésie). En rééducation musculaire on se sert aussi d'ultrasons. La génération d'aérosols sert aussi en médecine pour l'administration de médicaments. La sonication pour accélérer les traitements transdermiques commence à apparaître. Il existe aussi des scalpels vibrants. En imagerie médicale l'application la plus connue reste l'échographie.

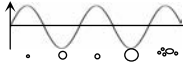
Les ultrasons servent aussi pour thermosouder plastiques et métaux, ainsi qu'en usinage de pièces mécaniques pour découper ou surfacer. On peut s'en servir pour mesurer une distance, il existe des télémètres à ultrasons. Des applications existent également en détection de fuite de gaz.

A titre anecdotique bien que la nature soit capable de produire de la cavitation hydrodynamique, la seule utilisation de ce phénomène par la nature est une crevette qui possède une pince démesurée. En la refermant très vite elle crée une bulle de cavitation, l'onde de choc lors de l'implosion assomme ou tue le plancton environnant. La bulle en implosant produit de la luminescence appelée aussi shrimpoluminescence.

### ***Exemple d'application : le dégazage***

Les ondes acoustiques de haute puissance réduisent la quantité de gaz contenue dans un liquide aussi bien sous forme de bulles (ou microbulles) principalement en augmentant la coalescence des bulles et en facilitant la flottaison des bulles grâce à l'écoulement acoustique « acoustic streaming », que sous forme de gaz dissous [Kapustina, 1973 ; Puskar, 1982 ; Gondrexon, 1997]. Cet effet de dégazage a été testé avec succès dans de nombreuses branches de l'industrie car il permet d'atteindre une concentration en gaz dissous plus faible et plus rapidement que les autres méthodes de dégazage. Le dégazage par ultrasons est reconnu comme plus efficace et moins coûteux que les procédés classiques de dégazage sous vide poussé ou par ébullition qui requièrent en plus l'utilisation d'un condenseur [Kapustina, 1973 ; Danielsson, 1993].

Nous retiendrons entre autres les applications suivantes [Kapustina, 1973 ; Sheard, 1990 ; Tukachinsky, 1990 ; Danielsson, 1993]. Les ultrasons sont utilisés dans les domaines de la métallurgie, où l'inclusion de bulles de gaz lors du refroidissement d'un métal fondu diminue la résistance mécanique, et du verre et entre autres des



optiques, pour les mêmes raisons et pour la qualité optique. D'autres applications de dégazage ultrasonore sont mentionnées, en photographie ou en agroalimentaire, sur des gélamines ou des produits visqueux, des boissons, des huiles, du chocolat et dans l'industrie plastique (élastomères, thermoplastiques...). Les hydrocarbures sont soniqués pour en retirer méthane et éthane dissous. De même les polymères sont dévolatilisés (évaporation des monomères) et l'eau peut être désaérée, généralement afin d'éviter la corrosion ou des réactions indésirables dues à l'oxygène dissous. Cependant la plupart de ces applications ne sont pas encore développées au stade industriel.

L'effet de dégazage des ultrasons est donc très prometteur, pourtant il n'existe pas de représentation physique claire du mécanisme de dégazage sous ultrasons, ou de lien entre les paramètres du champ ultrasonore et leurs conséquences sur le dégazage, et d'une manière générale la littérature à ce sujet reste peu abondante [Kapustina, 1973 ; Puskar, 1982 ; Gondrexon, 1997].

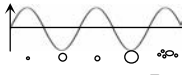
Nous nous attacherons donc à exposer les résultats de ces auteurs.

Le procédé de dégazage peut se découper en 3 étapes :

- Des petites bulles présentes dans le liquide vont grossir sous l'effet du champ acoustique, grâce à la diffusion rectifiée (cf. I.2.2). En absence de champ acoustique ce phénomène est très lent (quelques minutes) et sous ultrasons il ne se produit que pour des bulles de cavitation stable, donc à puissance modérée.
- Des groupes de bulles coalescent pour former des bulles plus grosses. La coalescence est accélérée par les forces de Bjerknes, et peut l'être aussi par l'écoulement acoustique ou encore les oscillations du champ acoustique. Les forces de Bjerknes sont une force d'Archimède généralisée prenant en compte le champ d'accélération produit par l'onde acoustique et par une bulle voisine.
- Les bulles qui grossissent ont une vitesse d'ascension qui augmente, ce qui favorise leur montée à la surface.

Des microbulles de gaz sont naturellement présentes dans tout liquide en particulier à la surface des solides (agitateur, sondes, parois, poussières...), le plus souvent aux irrégularités de surface. Mais aussi des bulles peuvent être emprisonnées dans le liquide (visqueux), ou générées, chimiquement ou physiquement, lors du mélange de réactifs, ou de variation de la pression de travail.

Deux notions sont essentielles en dégazage : la concentration d'équilibre en gaz dissous (concentration finale) et la vitesse à laquelle cet équilibre est atteint.



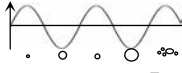
■ Pseudo-équilibre :

Tout comme l'équilibre, le pseudo-équilibre est l'équilibre dynamique atteint dans un liquide soumis à une irradiation ultrasonore lorsque le nombre de moles de gaz vaporisées est égal au nombre de moles de gaz condensées. Mais dans les deux cas les interactions des différents phénomènes intervenant pour établir cet équilibre différent. La concentration de pseudo-équilibre sous ultrasons ( $C_{us}$ ) est toujours inférieure à la solubilité ( $C^*$ ) et elle ne dépend pas des caractéristiques de l'onde acoustique. Ni la fréquence [Kapustina, 1973], ni la puissance [Kapustina, 1973 ; Gondrexon, 1997], n'affectent ce pseudo-équilibre. Une augmentation de la température diminue solubilité et pseudo-solubilité de façon similaire. Kapustina [1973] trace l'évolution de  $C^*$  et  $C_{us}$  en fonction de  $T$  : les deux courbes sont parallèles. Entre 20 et 60° des données à 22 kHz et 1 MHz montrent que  $(C^* - C_{us})/C^* = \text{cte} = 30\%$  pour un système eau-air à 1 bar. D'autres résultats à 1 bar avec de l'eau entre 15°C et 35°C ont montré une différence constante entre solubilité et pseudo-solubilité de l'oxygène de 2 mg/L [Colin, 1995].

Le dégazage est généralement réalisé sous vide partiel afin d'abaisser la solubilité, donc le domaine des pressions inférieures à la pression atmosphérique a été le plus exploré. Une diminution de la pression conduit aussi à une diminution de la pseudo-solubilité et accentue l'écart relatif entre solubilité et pseudo-solubilité  $((C^* - C_{us})/C^*)$ . A 1 bar et 30°C, une diminution relative de 30% par rapport à l'équilibre a été mesurée, par contre à 0,5 bar cet écart monte à 70% [Kapustina, 1973]. Le dégazage ultrasonore semble donc encore plus efficace sous vide.

Une augmentation de la viscosité conduit aussi à un effet similaire. La sonication d'une solution aqueuse de glycérol (60 cPo) conduit à un écart relatif de solubilité de 70%, toujours à 1 bar et 30°C [Colin, 1995]. Il est à noter qu'en présence d'ultrasons l'absorption de gaz conduit au même pseudo-équilibre.

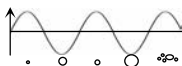
En s'appuyant sur les travaux de Henglein [1992], Gondrexon [1997] a prouvé que la pseudo-solubilité résulte de la superposition de deux mécanismes antagonistes : le dégazage provenant de l'effet de désorption des ultrasons et l'absorption de gaz causé par la présence de la fontaine acoustique (haute fréquence). En supprimant la fontaine acoustique à l'aide d'un réflecteur et en éliminant ainsi l'effet d'absorption du gaz l'auteur a montré que le pseudo-équilibre dépendait de la puissance ultrasonore.



■ Cinétique de transfert :

Le dégazage ultrasonore a aussi lieu dans des champs acoustiques de fréquence et d'intensité plus faibles. Il a été observé avec des fréquences du domaine audible et même sans cavitation ; cependant dès que la cavitation apparaît la cinétique de dégazage accélère [Kapustina, 1973]. Donc la cinétique de dégazage augmente avec la puissance. Cependant Kapustina [1973] note un maximum de puissance au-delà duquel la cinétique ralentit si la puissance augmente. En revanche, Gondrexon [1997] n'observe pas d'effet de la puissance sur la vitesse de dégazage. L'effet d'une augmentation de fréquence est peu étudié, seul Kapustina [1973] trouve un temps de dégazage deux fois plus court à 1 MHz, qu'à 22 kHz.

Une augmentation de la température accélère le transfert de matière et diminue la solubilité, conduisant à un dégazage plus rapide. L'application d'une pression réduite (<1 bar) pendant le dégazage sous ultrasons augmente le transfert de matière. Mais la cinétique de transfert de matière sans ultrasons augmente elle aussi quand la pression diminue tout en restant plus lente qu'avec ultrasons. Le rapport entre ces vitesses entre 0,2 et 1 bar est constant et égal à deux [Kapustina, 1973]. En comparant cinétiques d'absorption et de désorption sous ultrasons, tous les auteurs s'accordent pour dire que la désorption est clairement beaucoup plus rapide, ce qui est aussi le cas sans ultrasons.



## ***1.4/ Conclusion***

Il existe aujourd'hui un grand nombre d'applications et de brevets concernant les ultrasons. L'étude de leurs effets sur des transformations chimiques et physiques ont fait l'objet de nombreuses publications. A l'exception du nettoyage, de la soudure et de l'échographie, on peut s'étonner, au vu de leurs potentialités, que les ultrasons ne soient pas plus utilisés dans l'industrie.

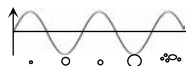
Essayons de comprendre les causes possibles d'un tel délaissement.

- Les concepteurs et utilisateurs de procédés ultrasonores ne communiquent pas assez sur leurs applications.
- Les fabricants développent principalement des appareils destinés aux domaines d'applications majeurs cités auparavant. Le matériel disponible n'est pas assez robuste, comme les transducteurs piézoélectriques qui peuvent vieillir prématurément en cas d'échauffement.
- Un coût d'investissement et d'utilisation élevé.
- Enfin les phénomènes liés à l'activation ultrasonore, surtout la cavitation, sont complexes et mal connus. Le grand nombre de paramètres à prendre en compte (géométriques, acoustiques, physico-chimiques) lors de la mise au point d'un procédé ultrasonore effraie l'utilisateur potentiel.

C'est probablement les deux derniers points qui causent le plus de réticences auprès des utilisateurs potentiels. De plus, les publications de chimistes renforcent ce sentiment, car en général ils n'utilisent les ultrasons que pour examiner la faisabilité d'une réaction sous ultrasons. Dans ce type d'articles, la géométrie, la puissance et la température sont mal contrôlées voire pas précisées du tout. Tout ceci conduit à des irreproductibilités qui inquiètent, et laissent présager de problèmes d'extrapolation.

Cependant, ces réticences n'entachent en rien les potentialités que nous venons de voir dans ce chapitre à savoir :

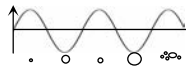
- accélération du mélange et des transferts en milieux polyphasiques.
- décapage et broyage des solides
- amélioration de certaines réactions chimiques (sélectivité et/ou rendement, réduction de l'induction).



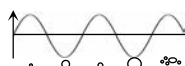
- L'amélioration des conditions opératoire. Abaissement de la température et pression de travail, utilisation de solvants plus doux et diminution de l'utilisation de produits chimiques type agents de transfert de phase ou cosolvants.
- Simplification de certaines synthèses (réactions organométalliques).

L'analyse bibliographique a montré que les ultrasons peuvent améliorer le rendement et la sélectivité de nombreuses réactions chimiques notamment en présence de milieux polyphasiques. Le transfert de matière entre phases qui s'avère parfois limitant peut ainsi se trouver grandement amélioré en présence d'ultrasons. Dans le cas de réactions impliquant l'utilisation de cosolvant afin d'augmenter la solubilité (et donc le transfert) d'un réactif d'une phase vers l'autre, comme en hydroformylation biphasique, les ultrasons pourraient participer à faciliter ce transfert et ainsi limiter l'emploi de cosolvants qui induisent généralement une fuite des produits et réactifs d'une phase dans l'autre et a donc une conséquence néfaste sur la séparation des phases et la récupération des produits de réaction. Mais dans le cas de transfert gaz-liquide, cet effet positif de l'irradiation pourrait être contrebalancé par l'effet négatif des ultrasons sur la concentration en gaz dissous. Cependant l'effet de la pression sur le pseudo-équilibre obtenu sous ultrasons reste inexploré, or on sait que la pression augmente la concentration en gaz dissous. Il apparaît donc nécessaire d'évaluer chaque effet séparément avant de pouvoir étudier des systèmes plus complexes du type gaz-liquide-liquide.





## **Chapitre II Conception et mise en œuvre d'un réacteur à ultrasons sous pression Le réacteur Cup-Horn autoclave**



Afin de d'étudier l'influence des ultrasons sur un plus large panel de réactions, l'équipe Réacteurs et Réactions Polyphasiques a donc conçu, puis mis au point, un réacteur à ultrasons permettant de travailler sous pression et température. A terme ce réacteur doit être utilisé pour différentes réactions, dont certaines impliquant des réactifs dangereux inflammables et/ou explosifs, comme par exemple l'hydroformylation qui fait réagir des alcènes avec de l'hydrogène et du monoxyde de carbone (toxique ET explosif). La mise en sécurité du pilote et le respect des normes de sécurité a été une étape importante de la conception.

## **II.1/ Dispositif expérimental : principe et sécurité**

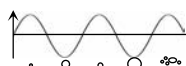
Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la solubilité et du transfert gaz-liquide est schématisé sur la figure II-1.

### *- Le réacteur :*

Le réacteur, le couvercle, les brides, la visserie, ainsi que la tuyauterie sont en inox 316L. Les dimensions du réacteur sont de : 9 cm de diamètre interne et 18 cm de profondeur. Il a été usiné sur les machines outils de l'atelier mécanique du LGC (Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse), tout comme son couvercle et la bride de serrage, dotée de 6 vis BTR M8. Un joint en Viton permet d'assurer l'étanchéité lors du serrage de la bride pour fermer le réacteur. Le volume interne total du réacteur fermé (tuyauterie déduite) est de 1 L. Une soupape de sécurité (HOKE 6500) tarée à 12 bar limite toute surpression dans le réacteur.

### *- Les ultrasons :*

La surface émettrice des ultrasons est située au fond du réacteur et mesure 35 mm de diamètre ; elle émet à 20 kHz jusqu'à une puissance maximale de 200 W (puissance maximale transmise du générateur au transducteur). La sonotrode est composée de 4 éléments : le transducteur piézo-électrique (Sinaptec M202045, 20 kHz), le booster d'amplification en titane (TA6V) (Sinaptec B20B, 20 kHz), une bride en aluminium (AU4G) qui assure la bonne connexion mécanique booster-sonde et la sonotrode (Sinaptec PLANUS P2035041, 20 kHz). La fabrication de la sonotrode complète (transducteur + booster + sonde + bride) a été confiée à Sinaptec afin d'avoir la garantie d'une bonne étanchéité sans altérer la transmission de l'onde. Une deuxième bride (inox 316L) permet de fixer la sonde complète au fond du réacteur. Elle est fixée au réacteur par 8 vis CHc M8 et la sonotrode est fixée à la bride par 6 vis CHc M4, 4 joints toriques en Viton assurent l'étanchéité entre le réacteur, la bride et la



sonotrode. Pour un fonctionnement à forte puissance durant plus de 10 minutes, le fournisseur préconise de refroidir le transducteur par une ventilation forcée de 1,5 bar minimum. Le transducteur est donc relié au réseau d'air comprimé. La sonotrode complète est représentée sur les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et Figure II-3.

*- La thermorégulation :*

Le réacteur (cf. Figure II-1) est chauffé grâce à deux colliers chauffants de 500 W dont la puissance peut être fixée entre (0-100%) grâce au régulateur PID ASCON X5. Ce PID sert aussi d'afficheur de la température de coque T2 mesurée par un thermocouple de type K, Ø1mm. La température à l'intérieur du réacteur T1, mesurée par un thermocouple de type J, Ø1mm, est maintenue à  $\pm 1^\circ\text{C}$  par rapport à la température de consigne fixée par l'utilisateur dans le régulateur PID West 8200. Ce PID commande l'ouverture de la vanne de régulation placée sur le réseau d'eau froide ( $\approx 5$  bar,  $\approx 11^\circ\text{C}$ ), alimentant un serpentin situé à l'intérieur du réacteur.

*- L'agitation :*

L'agitation est assurée par un moteur (Coframo SDC 3030-220, 150 W, avec affichage digital) permettant de fonctionner de 20 à  $3000 \pm 1$  tr/min.). Un accouplement magnétique (Büchiglasuster bmd075) permet de maintenir une étanchéité parfaite du réacteur grâce à deux joints en téflon. La rotation est ensuite transmise via un arbre creux à la turbine d'agitation de type « Dispermax ». Cette turbine d'agitation de 32 mm de diamètre est munie de 6 pales verticales. Deux trous dans l'axe creux, un au dessus du niveau du liquide et un au centre de la turbine, (cf. Figure II-1) permettent une recirculation du gaz entre le ciel gazeux et le liquide. Ce phénomène, causé par la dépression engendrée par la rotation du liquide, est appelé auto-aspiration. Pour que l'auto-aspiration se produise, la dépression doit être supérieure à la pression statique au dessus de la turbine au repos, il y a donc pour chaque niveau de remplissage au dessus de l'agitateur, une vitesse de rotation minimale pour l'auto-aspiration.

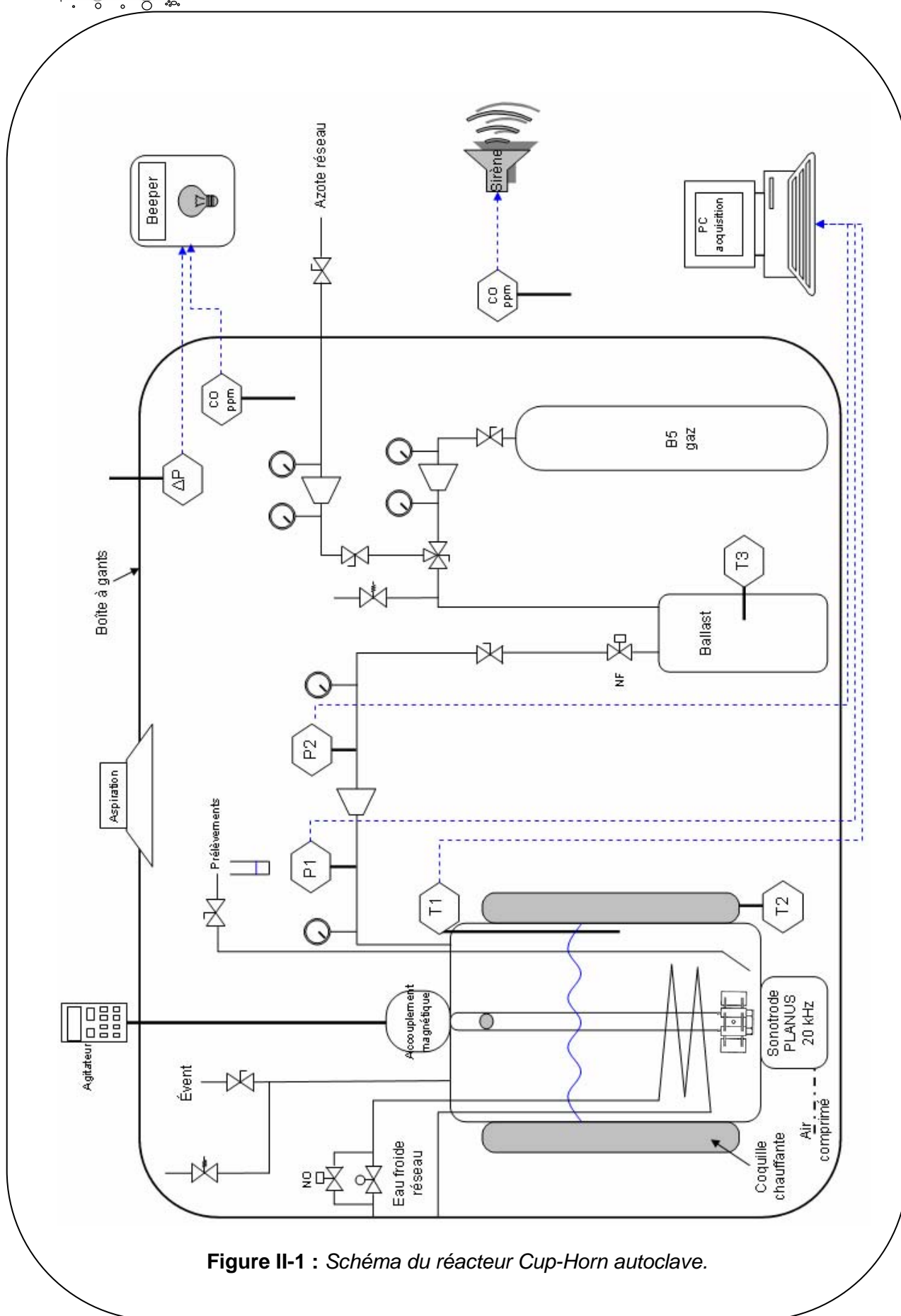
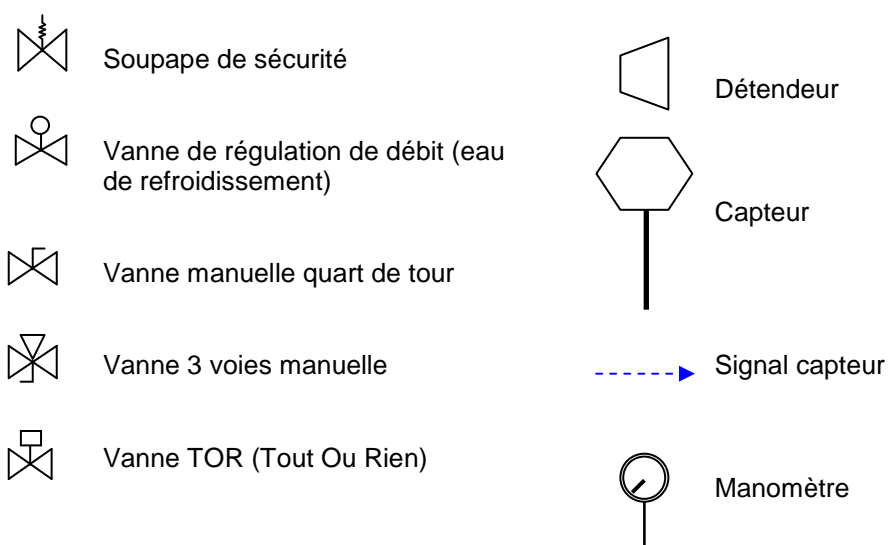
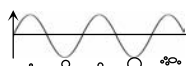


Figure II-1 : Schéma du réacteur Cup-Horn autoclave.



Légende de la Figure II-1

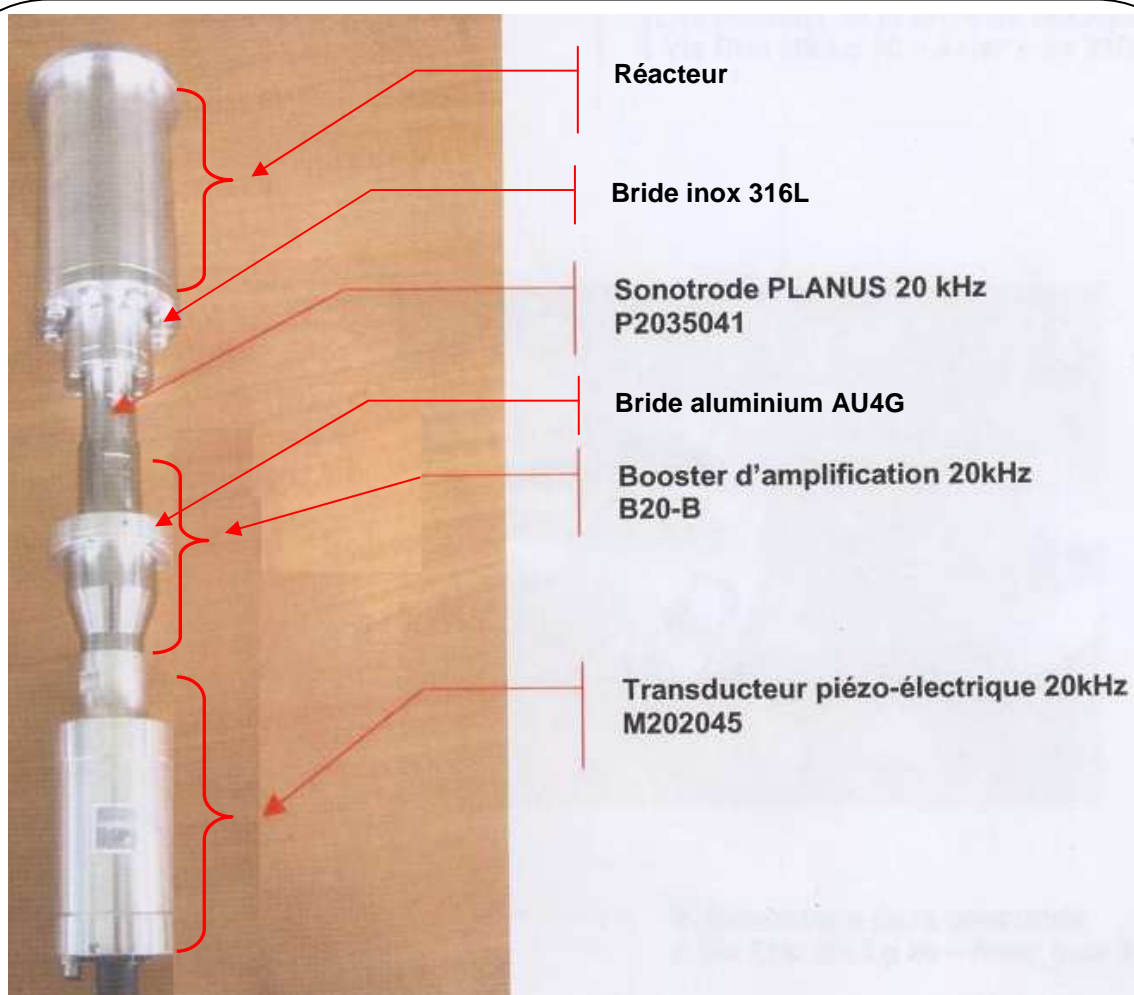


Figure II-2 : Sonotrode PLANUS montée sur le réacteur.

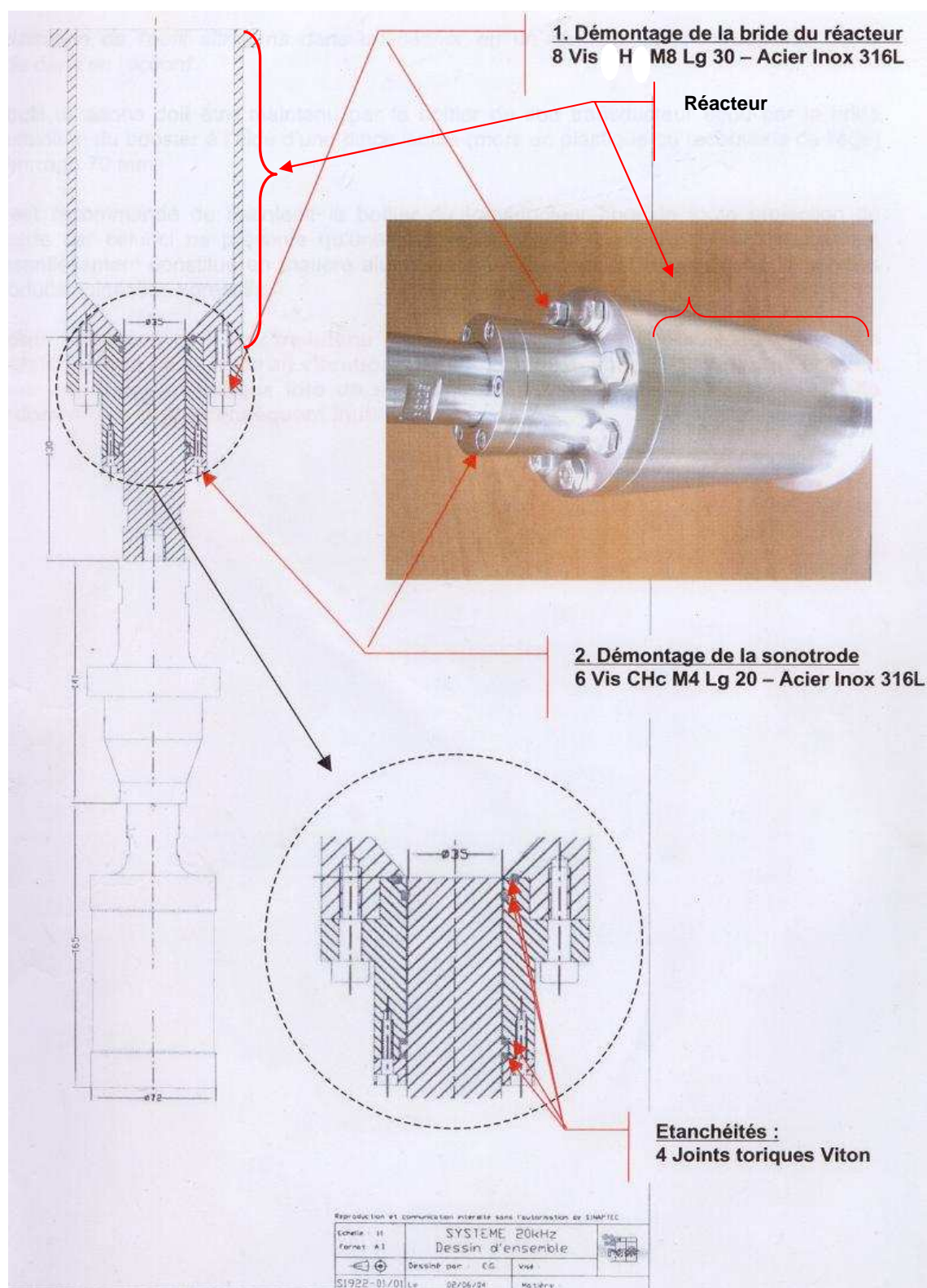
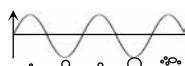
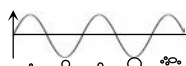


Figure II-3 : Dessin d'ensemble de la sonotrode PLANUS montée sur le réacteur.



*- La mesure de pression :*

Le pilote est équipé de deux capteurs de pression : P1 (KELLER PR33XEi, 0-20 bar) mesure la pression en aval du détendeur (pression interne du réacteur), P2 (Huba Control 2436, 0-250 bar) la pression en amont du détendeur (TESCOM D44644-SM-2-1-S, entrée 60 bar maxi, sortie 17 bar maxi). Le capteur de pression P1 transmet un signal 4-20mA à l'ordinateur, par le biais d'une connexion (RS232) via un boîtier d'interface (KELLER convertisseur K-107). Un programme fourni par KELLER permet de faire le zéro, d'afficher et enregistrer le signal du capteur, mais aussi de fixer les valeurs de pression entre 0 et 20 bar. On peut donc choisir l'échelle de mesure et ainsi obtenir une mesure très précise. Les valeurs de pression mesurées sont des pressions relatives.

*- L'acquisition :*

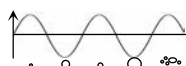
Les signaux de T1, P1, et P2, sont enregistrés sur un PC (HP286) via une carte d'acquisition (Analog Device RTI 800). Les signaux « courant » (4-20 mA) sont convertis en signaux « tension » (0-10 V), les seuls supportés par la carte d'acquisition. Le logiciel DasyLab permet de convertir les signaux « tension » en pression ou température avec l'unité et l'échelle désirée, et ce afin d'afficher et/ou d'enregistrer l'évolution temporelle du système.

*- Le ballast :*

En amont du réacteur un ballast Burton Corblin 60 101 a été installé. De volume interne de 0,5 L, éprouvé à 270 bar, il permet l'alimentation du réacteur en gaz ou en mélange de gaz. De plus si le gaz est un réactif, un enregistrement de la chute de pression au cours du temps permet d'obtenir de précieux renseignements sur la cinétique de la réaction. Sa température est mesurée par un thermocouple de type J de 1 mm de diamètre plongé dans un doigt de gant. Il est équipé d'une soupape de sécurité tarée à 120 bar (Dorel R5200).

Pour que ce réacteur puisse fonctionner avec des réactifs explosifs et inflammables, une attention particulière a été portée à l'aspect sécurité du pilote. Nous raisonnerons avec la réaction d'hydroformylation, qui est une réaction largement étudiée au sein de l'équipe Réacteurs et Réactions polyphasiques. Une telle réaction implique des gaz explosifs et toxiques (CO, H<sub>2</sub>) et des liquides inflammables.

La première mesure est de placer le pilote seul dans un box. Sur la porte du box les principaux risques sont signalés par des autocollants, à savoir risque présence de produits explosifs, inflammables et restriction d'entrée. De plus pour limiter les risques de projections en cas d'explosion et pour confiner le gaz, le pilote est placé dans une



enceinte en polycarbonate de 5 mm d'épaisseur. Cette enceinte est équipée d'une ouverture et de gants permettant de manipuler le pilote en laissant l'enceinte fermée. Le renouvellement d'air de l'enceinte est assuré grâce à un ventilateur d'extraction (PLASTIFIER VSBT25) de débit 1000 m<sup>3</sup>/h. Pour limiter les risques liés à l'alimentation en gaz toxiques, l'enceinte dispose d'un emplacement pour accueillir un B5 (bouteille de 5 L) de gaz de synthèse. Comme la bouteille reste en permanence dans la boîte à gants, la ventilation est laissée en marche en continu.

Un capteur de pression différentielle (Fisher Rosemont 3051 -62/+62 mbar) entre le box et la boîte à gant permet de détecter un défaut d'aspiration dans l'enceinte. Si la différence de pression tombe en dessous d'un seuil un beeper doté d'une diode clignotante est déclenché (alarme sonore et visuelle).

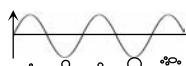
En cas de fuite de gaz, le box et l'enceinte sont équipés de détecteur de monoxyde de carbone (Dräger Polytron respectivement 0-300 ppm et 0-1000ppm) et l'opérateur porte en permanence un détecteur portable (Dräger Micropack<sup>+</sup> CO 0-500 ppm). Les seuils de détection sont réglés à 300 ppm à l'intérieur de l'enceinte et 30 ppm à l'intérieur du box. Si un de ces seuils est dépassé une alarme sonore et visuelle est déclenchée. En cas d'incident, à proximité du box, il y a deux masques à gaz alimentés par de l'air comprimé du réseau filtré. Avant d'ouvrir la bouteille de gaz l'opérateur doit s'assurer de leur bon fonctionnement.

Quand le pilote est en fonctionnement le volume sonore s'élève à 80 dB, porte de l'enceinte fermée et à 100 dB ouverte. L'INRS préconise une protection pour des niveaux sonores supérieurs à 85 dB. Il convient de porter des protections quand on ouvre l'enceinte et que le pilote est en fonctionnement. Cependant, sauf urgence, il ne faut pas ouvrir l'enceinte lors d'une réaction chimique impliquant des réactifs dangereux.

Un défaut de pression du réseau d'air pourrait endommager la sonde qui ne serait plus refroidie. De même, un défaut de pression du réseau d'eau pourrait provoquer l'emballement thermique de la réaction, ou au moins une perte de contrôle de la température. Pour éviter ces risques, les deux réseaux sont munis de pressostats qui déclenchent le disjoncteur de l'armoire électrique si la pression est inférieure à 1,5 bar.

En cas de défaillance du thermocouple situé dans le réacteur un thermocouple de sécurité est disposé entre la paroi externe et la coquille chauffante. Les thermocouples à l'intérieur du réacteur et sur sa paroi sont reliés à des PID qui servent aussi de seuil de température, si une consigne de température donnée (température





d'auto-inflammation des réactifs par exemple) est dépassée l'armoire électrique disjoncte.

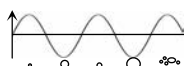
Les détendeurs de la bouteille et entre le ballast et le réacteur ont des sièges en inox pour éviter fuite de gaz et corrosion. En amont et en aval sont disposés des manomètres afin de connaître la pression même en cas de coupure de courant. Des clapets anti-retour sont installés sur chaque ligne de gaz en aval de chaque détendeur pour éviter toute surpression qui l'endommagerait, et un mélange entre les gaz de la bouteille et du réseau d'azote.

Le circuit de refroidissement est équipé d'un court-circuit (by-pass) muni d'une électrovanne (ASCO SCE370) TOR (Tout Ou Rien) NO (normalement ouverte) donc le réacteur est refroidi et ce quelle que soit la position de la vanne de régulation lors de la coupure de courant. De même entre le ballast et le réacteur une électrovanne (Eugen Sieitz AG) pneumatique (HOKE 0722A4) TOR NF (normalement fermée) permet de confiner le gaz dans le ballast en cas de coupure de courant. Donc en cas de coupure de courant le réacteur se met en position de « sécurité ».

Résumons : si un des seuils de température (réacteur ou paroi) est dépassé ou si un des pressostats détecte une pression basse ou si l'opérateur déclenche l'arrêt d'urgence, le pilote n'est plus alimenté et se met en position de « sécurité ». En cas de pression différentielle trop haute (enceinte ouverte ou moteur d'extraction éteint), le beeper se met à sonner et clignoter, il en va de même si du gaz est détecté dans l'enceinte. Si du gaz est détecté dans le box, la sirène multisons et flash AE&T Sonora4 se met en marche.

En cas de coupure de courant l'armoire électrique est coupée et seuls les appareils indispensables continuent à être alimentés (*cf.* liste ci-dessous). Tout le pilote est alimenté par l'armoire électrique, toutes les mesures de pression, température et dépression sont affichées dans cette armoire munie d'un disjoncteur et d'un coup de poing d'urgence. Les seuls appareils indispensables à être alimentés séparément sont : la sirène, le beeper, les détecteurs de monoxyde de carbone, le capteur de pression différentielle, le moteur d'extraction et le moteur de l'agitateur.

La Figure II-1 ne détaille pas l'armoire électrique (et son câblage) qui alimente le pilote, et qui regroupe toute l'électronique de contrôle, régulation et sécurité, entre autres les PID, les afficheurs, les convertisseurs courant-tension (acquisition), etc.



## II.2/ Expériences préliminaires

### II.2.1/ Volume du réacteur

La technique de mesure de solubilité et de transfert nécessite la connaissance précise du volume des deux phases, et donc du volume total du réacteur.

Pour ce faire, 4 méthodes différentes ont été utilisées :

- Calcul géométrique
- Dépression
- Solubilité
- Empotage

- *Calcul géométrique*

A partir des données géométriques du réacteur et des éléments entourant le réacteur (internes et tuyau de purge et d'alimentation), la valeur du volume total du réacteur fermé a été trouvée égale à 1,12 L. Cependant ce résultat est entaché de toutes les erreurs commises lors des mesures des données géométriques : la longueur des tuyaux est imprécise, et le volume interne des éléments montés sur les lignes (raccords, soupapes, vannes...) est calculé comme s'il s'agissait de tubes (surface de section multipliée par la longueur).

- *Dépression*

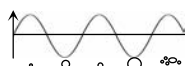
La mesure par dépression repose sur l'utilisation de la loi des gaz parfaits. Un réservoir de volume connu est rempli à une pression connue puis détendu dans le réacteur de volume inconnu. Avec la pression finale et la loi des gaz parfaits, on peut calculer le volume du réacteur. Afin d'utiliser cette méthode il est important d'attendre l'équilibre thermique après chaque compression ou dépression. Au terme de 26 expériences le volume total du réacteur calculé par cette méthode est égal à 0,842 L.

- *Solubilité*

Suite à une expérience de solubilité (cf. § III.3), si on connaît la constante de Henry d'un gaz, l'Équation III-4 permet de calculer le volume de gaz dans le réacteur. Le volume de liquide étant connu (fixé par le protocole), en additionnant les deux volumes on obtient le volume total du réacteur. La littérature nous donne le coefficient de Henry  $H = 8,65 \cdot 10^4$  Pa (pour l'azote à 25 °C), dans ce cas le volume de réacteur obtenu est de 1,043 L.

- *Empotage*

Enfin la dernière méthode, la plus simple et la plus directe, consiste à peser un volume de liquide supérieur à celui que peut contenir le réacteur. On remplit



complètement et avec minutie le réacteur, puis on pèse le liquide restant. La différence entre ces deux pesées, divisée par la masse volumique du liquide nous donne le volume contenu dans le réacteur. A ce volume on ajoute l'estimation (par le calcul) du volume de ce qui n'a pu être rempli d'eau (tuyauterie au dessus du réacteur) et on obtient un volume de réacteur de 0,984 L.

| Méthode              | Volume de réacteur (L) |
|----------------------|------------------------|
| ▪ Calcul géométrique | 1,12                   |
| ▪ Dépression         | 0,842                  |
| ▪ Solubilité         | 1,043                  |
| ▪ Empotage           | 0,984                  |

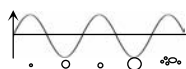
**Tableau II-1 :** *Volume total de réacteur en fonction de la méthode de mesure.*

Bien qu'au départ la mesure de volume par dépression fut envisagée seulement pour vérifier que le calcul du volume se basant sur la géométrie, l'écart entre ces deux méthodes a ensuite amené les deux autres afin de connaître le volume réel du réacteur. Il est étonnant que la méthode par dépression donne un volume plus faible que celui obtenu par empotage

Au vu de l'ensemble de ces valeurs (cohérentes à l'exception de la mesure par dépression) nous avons choisi de retenir un volume de réacteur de 1 L.

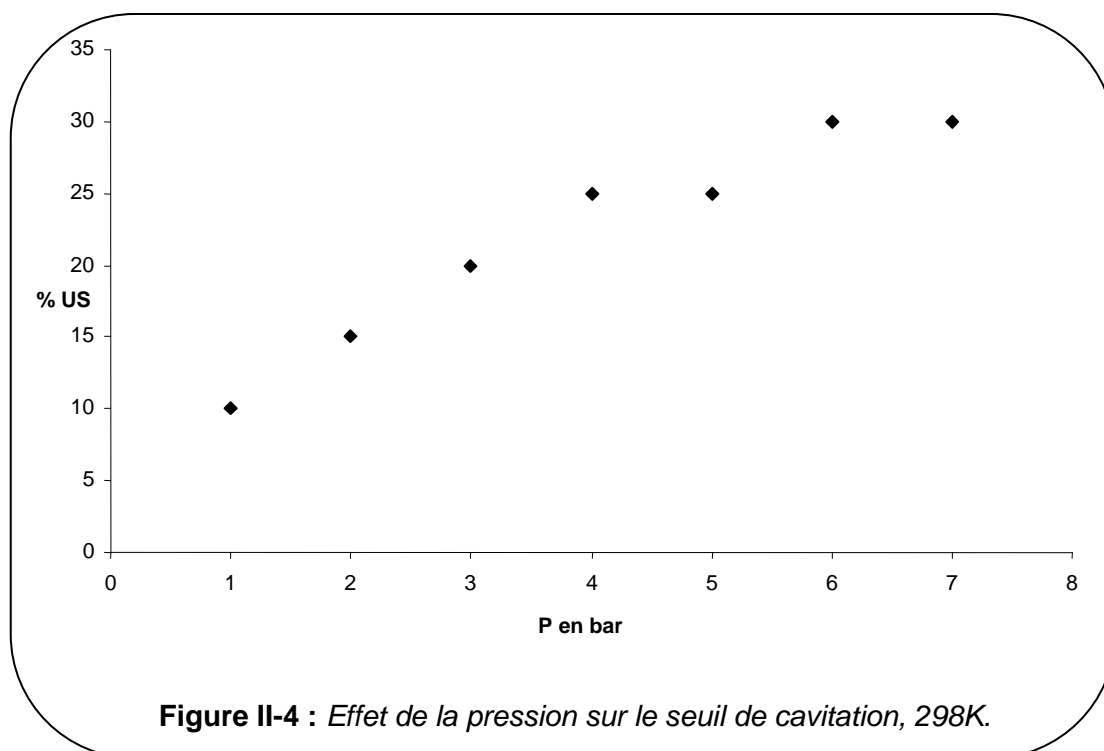
### **II.2.2/ Seuil de cavitation**

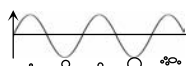
Comme décrit au Chapitre I, l'effet des ultrasons sur les milieux polyphasiques est directement lié à la cavitation acoustique. Il est donc nécessaire de déterminer les seuils de cavitation, correspondant à la puissance nécessaire à l'apparition de ce phénomène. Ce seuil dépend de la pression et de la température ; il est donc nécessaire de déterminer l'apparition de la cavitation en fonction de ces deux paramètres. Il est à noter que l'imprécision sur la lecture du pourcentage de la puissance ultrasonore ( $P\%_{US}$ ), ainsi que ses oscillations, entraînent une grosse incertitude sur les mesures, d'autant plus que ces seuils ont été détectés à l'ouïe. Lorsqu'un liquide est soniqué on entend très clairement un changement dans la fréquence du bruit produit par un émetteur d'ultrasons lorsque la puissance



ultrasonore passe au dessus du seuil de cavitation. En effet, l'utilisation de l'hydrophone a dû être abandonnée car le seuil de cavitation ainsi mesuré était plus élevé que dans la réalité. La mesure du seuil de cavitation à l'hydrophone est basée sur la déformation du spectre : quand le générateur d'ultrasons est en marche, en absence de cavitation, le spectre à l'écran de l'hydrophone ne laisse apparaître qu'une seule fréquence bien nette à 20 kHz, mais en augmentant la puissance, lorsqu'il y a cavitation, le spectre se décompose en une multitude de fréquences centrées autour de 20 kHz. C'est l'apparition de ces fréquences qui donne le seuil, or cette dégradation du spectre n'apparaît que pour des puissances nettement supérieures au seuil détecté à l'ouïe.

À 20°C et 1 bar, la cavitation apparaît lorsque le générateur délivre 8% de sa puissance. La variation de température entre 20°C et 75°C ne semble pas affecter le seuil de cavitation, bien que la littérature reporte une diminution du seuil de cavitation lorsque la température augmente. Cependant dans nos conditions la cavitation étant toujours détectée en-dessous de 10%, l'incertitude de 5% sur la puissance émise, ne nous permet pas de conclure sur l'influence de la température sur le seuil de cavitation. Une augmentation de 1 bar conduit à une augmentation de 5% du seuil, comme le montre la Figure II-4.





Le seuil de cavitation a été détecté sur toute la plage d'utilisation du réacteur : 0-12 bar et 20-95°C, la valeur maximale du seuil de cavitation a été 45% (12 bar, 25°C). Afin d'être sûr d'avoir de la cavitation dans toutes les expériences, nous avons donc retenu une valeur de 50% comme puissance ultrasonore minimale pour l'ensemble des expériences à réaliser.

### **II.2.3/ Puissance dissipée**

Afin de pouvoir comparer agitation mécanique et ultrasons, au niveau de leur impact sur le transfert, il est nécessaire de quantifier les énergies dissipées par les deux techniques.

- Puissance dissipée par les ultrasons :

Pour les ultrasons, une étude calorimétrique a été réalisée. En supposant que le réacteur est adiabatique, on peut exprimer la puissance dissipée par les ultrasons grâce à l'équation :

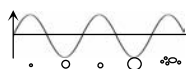
$$P_{US} = m_{eau} \cdot C_{pe} \cdot (dT/dt)_{t=0}$$

**Équation II-1**

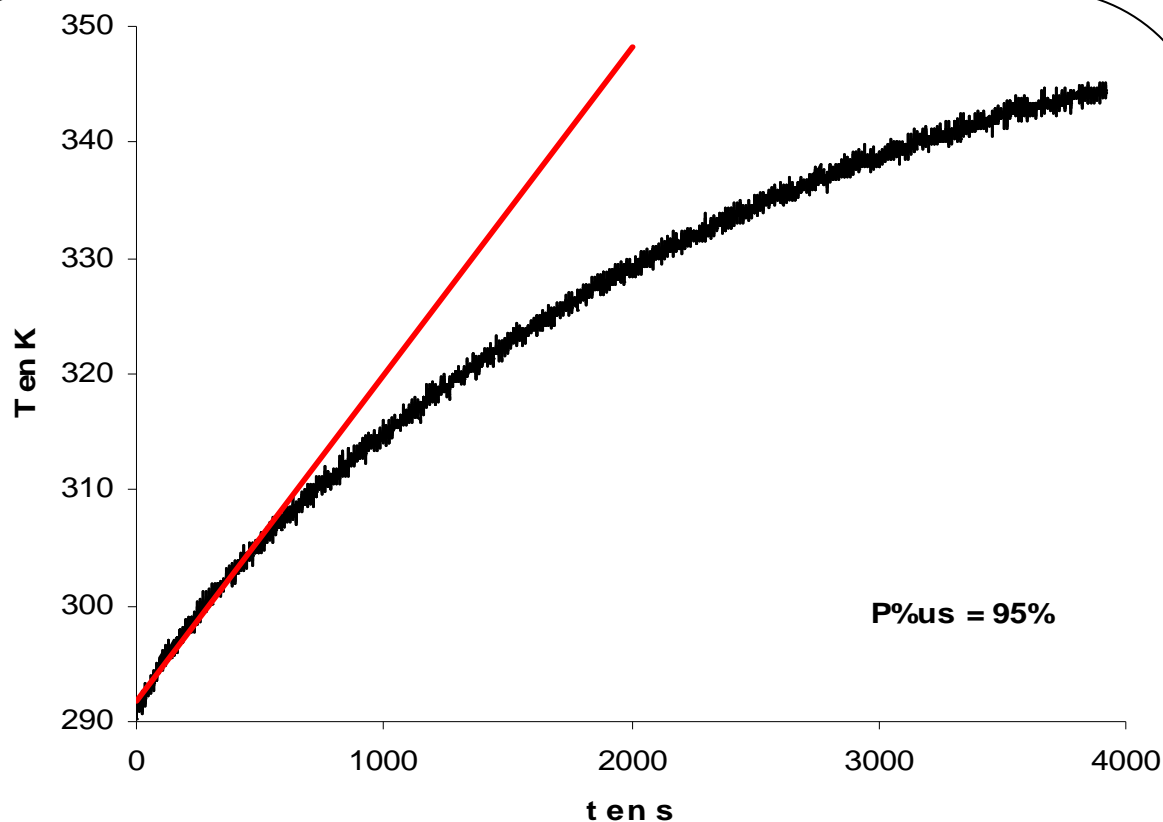
Cette équation permet de calculer la puissance ultrasonore dissipée  $P_{US}$  (en W) dans une masse  $m_{eau}$  d'eau (en kg) de capacité calorifique  $C_{pe}$  (en  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ) qui subit une élévation de température de  $dT$  (en K) pendant un temps  $dt$  (en s) près de  $t = 0$ .

Le réacteur a été isolé thermiquement en le recouvrant intégralement de matériau isolant, seule la sonde ultrasonore a été laissée à l'air libre et ce afin d'éviter une surchauffe qui pourrait entraîner sa dégradation. Une quantité connue d'eau (500 g) est introduite dans le réacteur, faiblement agité afin que la température soit uniforme. L'acquisition puis les ultrasons sont mis en route. Le potentiomètre du générateur d'ultrasons est fixé à une valeur en % :  $P\%_{US}$ . La pente de l'évolution de la température au cours du temps pendant les 500 premières secondes permet de remonter à la puissance dissipée par les ultrasons pour un  $P\%_{US}$  fixé. On reporte  $P_{US}$  en fonction de  $P\%_{US}$ , la pente de cette droite nous donne la puissance ultrasonore dissipée dans le milieu en fonction de la valeur en % indiquée sur le générateur.

La puissance reçue par le réacteur quand le générateur est à pleine puissance ( $P\%_{US}=100\%$ ) est de 62,6W. Il est à noter que la reproductibilité des expériences est assez difficile à obtenir notamment parce que l'aiguille de lecture de  $P\%_{US}$  oscille de  $\pm$

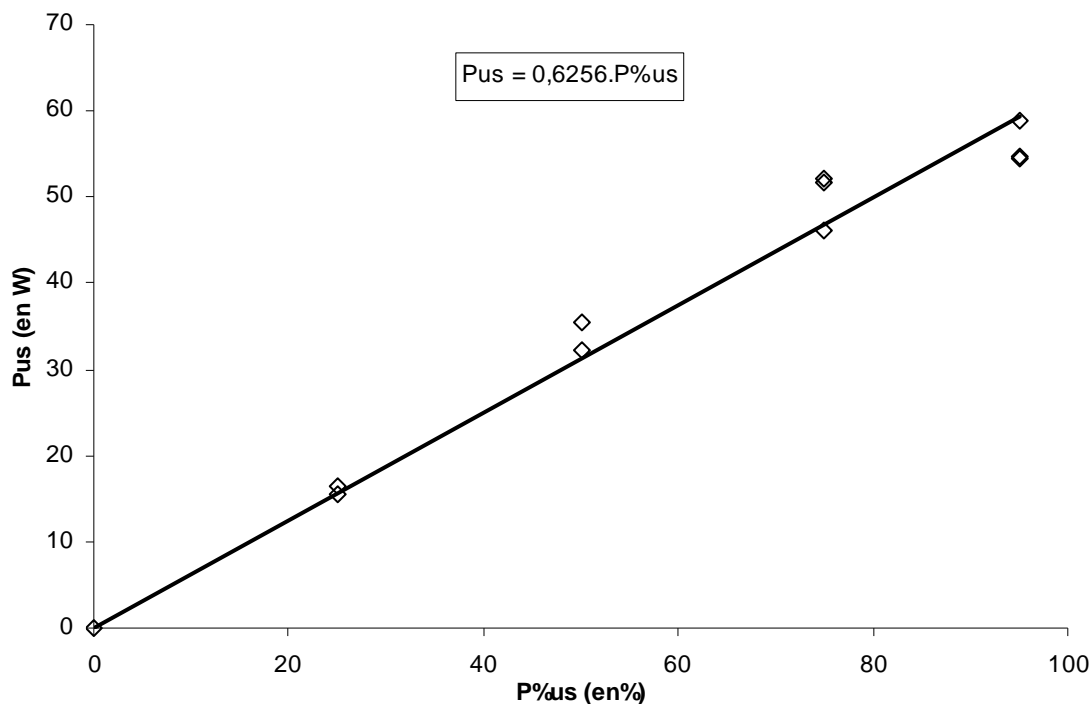
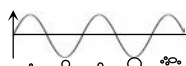


5% au cours d'une expérience. Cependant afin d'obtenir l'Équation II-2 chaque expérience a été reproduite deux fois minimum avec un écart de 10% maximum, pour 4 valeurs de  $P\%_{US}$  (25, 50, 75 et 95%), (cf. Figure II-6).



**Figure II-5 :** Exemple d'enregistrement de température lors d'expériences de calorimétrie.

La courbe de la Figure II-5 représente l'évolution de la température de 500 g d'eau pendant 1h05 de sonication à  $P\%_{US} = 95\%$ . La droite est la tangente à la courbe à  $t = 0$  obtenue par régression linéaire de la température durant 500 premières secondes d'irradiation. Dans l'Équation I-1  $(dT/dt)_{t=0}$  est approximée par la valeur de la pente de cette droite. Il apparaît clairement qu'au-delà de 1000s les pertes thermiques ne sont plus négligeables, le réacteur n'étant pas parfaitement isolé et l'hypothèse de réacteur adiabatique n'est plus vérifiée.



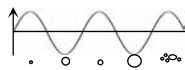
**Figure II-6 :** Puissance reçue par le réacteur en fonction de  $P\%_{US}$ .

Bien qu'isolé thermiquement, le réacteur n'est pas parfaitement adiabatique et son inertie thermique n'a pas été prise en compte (on suppose que le métal du réacteur ne s'échauffe pas du tout au contact de l'eau). On retiendra :

$$P_{US} = 0,626.P\%_{US}$$

#### Équation II-2

L'Équation II-2 est obtenue par régression linéaire des résultats expérimentaux présentés sur la Figure II-6, sous-estime donc la puissance ultrasonore dissipée. Notons qu'en prenant en compte uniquement les deux premières minutes, l'équation II.2 devient  $P_{US} = 0,755.P\%_{US}$  soit une augmentation de 18,7%. Cependant les courbes obtenues sur les deux premières minutes présentent une incertitude trop grande et une reproductibilité trop faible, surtout aux faibles puissances (25 et 50 %) où l'incertitude sur la température ( $\pm 0,5K$ ) n'est pas négligeable devant l'écart total de température observé sur les deux premières minutes (1 K pour  $P\%_{us} = 25\%$ ), donc un temps de sonication de 500 s a été choisi (4 K pour  $P\%_{us} = 25\%$ ). On conservera donc l'équation II.2 en sachant qu'elle sous-estime la puissance dissipée. Nous avons vérifié que cette relation est indépendante de la pression dans le réacteur ( $\pm 10\%$ , 1-7 bar, 50-75-95  $P\%_{us}$ ).



▪ Puissance électrique consommée par ultrasons :

Une méthode plus directe consiste à mesurer au wattmètre la puissance fournie au générateur. C'est en général la puissance donnée par le constructeur.

Avec le wattmètre on mesure la puissance  $P_{0\%}$  pour  $P\%_{US} = 0 \%$  et la puissance  $P_{100\%}$  pour  $P\%_{US} = 100 \%$  :

$$P_{USW} = P_{100\%} - P_{0\%} \quad \text{Équation II-3}$$

La différence nous donne  $P_{USW}$ , la puissance maximale transmise à la sonde.

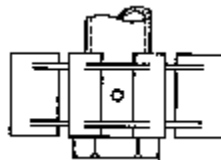
La transmission d'énergie entre le générateur, le transducteur, le booster, la bride et la sonotrode se fait avec un rendement relativement médiocre. En effet avec  $P_{100\%} = 230 \text{ W}$  et  $P_{0\%} = 30 \text{ W}$ ,  $P_{USW} = 200 \text{ W}$  ce qui correspond à la puissance donnée par le constructeur et en comparant à  $62,6 \text{ W}$  obtenus par la méthode calorimétrique, le rendement électroacoustique de notre sonde est donc de 32%. Pour la suite de cette étude nous garderons la valeur de la puissance obtenue par calorimétrie, plus représentative de la puissance ultrasonore effectivement fournie au liquide.

▪ Puissance dissipée par agitation :

La puissance dissipée par un mobile d'agitation dépend de son diamètre  $d_a$  en m, de la vitesse de rotation  $N$  en tr/s, de la masse volumique du liquide agité  $\rho$  en  $\text{kg/m}^3$  ainsi que d'un nombre adimensionnel  $N_p$  appelé nombre de puissance qui dépend de la géométrie du mobile d'agitation et des chicanes, ainsi que du nombre de Reynolds [Xuereb, 2006] :

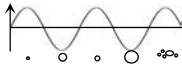
$$P_N = N_p \cdot \rho \cdot N^3 \cdot d_a^5 \quad \text{Équation II-4}$$

Le mobile d'agitation utilisé est le « dispermax » dont la forme est la même qu'une turbine Rushton (Figure II-8Figure II-7), la seule différence venant des deux trous pour l'autoaspiration.

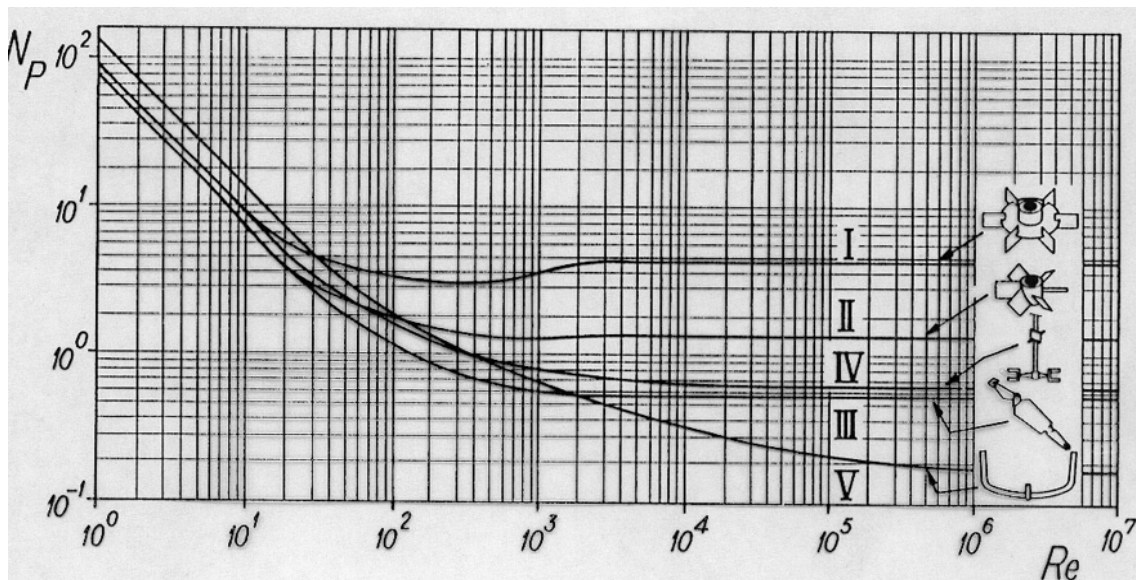


**Figure II-7 : Mobile d'agitation dispermax**





Le nombre de puissance est de 5 pour une turbine Rushton lorsque le nombre de Reynolds est supérieur à 3000 comme l'indique Figure II-8. Pour les vitesses d'agitation utilisées ici (supérieures à 300 tr/min) le nombre de Reynolds est supérieur à 4000. On pourra donc appliquer l'Équation II-4, en prenant 5 comme nombre de puissance. L'absence de chicanes et la présence de gaz dans le liquide ont pour effet de diminuer le nombre de puissance [Sarvanan, 1996 cité par Sardeing, 2004b], donc l'Équation II-4 donne une valeur maximale de la puissance dissipée dans le réacteur lorsqu'il y a auto-aspiration ( $N > 700$  tr/min). Cette équation est très sensible au diamètre ( $d_a^5$ ) et faire varier le diamètre de 1 mm conduit, dans notre cas, à une variation de 4 W ( $\approx 20\%$ ), donc cette équation ne conduit qu'à une valeur approchée de la puissance dissipée.

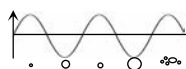


**Figure II-8 :** Abaque reliant le nombre de puissance de divers mobiles d'agitation au nombre de Reynolds [Roustan, 1997 cité par Xuereb, 2006]

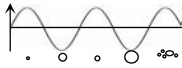
Cette puissance maximale dissipée par l'agitation à vitesse maximale (21 W à 3000 tr/min) est 3 fois inférieure à la puissance maximale dissipée par les ultrasons.

▪ Puissances électriques consommées :

Les consommations électriques réelles des deux appareils, mesurées au wattmètre, reportent quasiment le même rapport, le générateur d'ultrasons consomme 230 W à 100%, et le moteur d'agitation 63 W à 3000 tr/min. Donc la consommation électrique des ultrasons est 3,65 fois celle de l'agitation à vitesse maximale et plus de 100 fois à la vitesse minimale d'auto-aspiration.



## **Chapitre III Solubilité et transfert Gaz-Liquide**



Suite à la mise en place du réacteur et à la mesure de ses principales caractéristiques il est maintenant possible d'étudier les

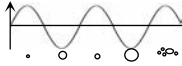
Dans ce chapitre nous étudions l'effet des ultrasons de puissance sur les milieux gaz-liquide : l'irradiation ultrasonore modifie-t-elle la concentration de gaz dissous dans un liquide et la dynamique de transfert de ce gaz ? Est-ce que la pression, la température ou la puissance ultrasonore influent sur cette concentration et ou ce transfert ?

Après un rappel sur les agitateurs auto-aspirants et le transfert gaz-liquide, les protocoles et les résultats des expériences effectuées sur un système eau-azote seront présentés.

### **III.1/ Rappels sur l'auto-aspiration et le transfert gaz-liquide.**

#### ***III.1.1/ Agitateurs auto-aspirants***

Outre leur utilisation en flottation par écumage notamment dans l'industrie minière, les agitateurs auto-aspirants sont de plus en plus utilisés en génie des procédés pour des réactions gaz-liquide avec ou sans catalyseur solide. Dans ce type de réactions la conversion restant généralement faible, il est nécessaire de recycler le gaz qui n'a pas réagi afin d'augmenter le taux de conversion du gaz. Un grand nombre d'agitateurs sont disponibles afin pour produire une induction de gaz dans un liquide : avec différentes formes de mobiles (turbines, hélices, tube...) avec ou sans stator, possédant chacun un type d'arbre défini (creux, avec carénage...), les agitateurs les plus efficaces font intervenir deux mobiles [Sawant, 1979 ; Sardeing, 2004a]. L'avantage de l'auto-aspiration est d'éviter de mettre en place des systèmes de recirculation de gaz qui sont encombrants et coûteux (pompes de recyclage, système d'injection, compresseurs...), là où un agitateur auto-aspirant remplit le même rôle avec seulement un moteur et un mobile d'agitation. De plus la recirculation de gaz nécessite d'injecter du gaz sous pression supérieure à la pression du réacteur, alors que l'auto-aspiration induit du gaz à partir du ciel gazeux et ce quelle que soit la pression de travail. Le principe, basé sur la loi de Bernoulli, est simple : lorsque l'agitateur est mis en rotation, la vitesse du fluide provoque une dépression, en



particulier à la surface des pales. La zone de dépression est reliée au ciel gazeux quel que soit le type d'agitateur auto-aspirant, quand cette dépression est suffisante pour vaincre les résistances au passage du gaz, du gaz est alors injecté dans le liquide. La résistance principale est la surpression statique au niveau de la sortie du gaz, proportionnelle à la hauteur de liquide au repos au dessus de l'agitateur, plus précisément au dessus de l'orifice de sortie du gaz ménagé sur l'agitateur.

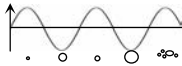
Il existe donc une vitesse minimale de rotation de l'agitateur pour qu'il y ait auto-aspiration appelée *vitesse critique d'auto-aspiration*. Les principales caractéristiques hydrodynamiques de ce type d'agitation sont la vitesse critique d'auto-aspiration, le débit de gaz induit, la puissance consommée et la rétention gazeuse. Il existe un grand nombre de corrélations permettant de prédire ces caractéristiques hydrodynamiques et les articles de Sardeing *et al.* [2004b] et Zieverink *et al.* [2006] récapitulent ces principales corrélations. Le problème est que ces corrélations sont obtenues à partir de données empiriques qui sont fortement dépendantes des conditions opératoires (géométrie, type d'agitateur, propriétés physico-chimiques...) si bien qu'il est délicat d'utiliser ces relations dans d'autres configurations [Sardeing, 2004b]. Ces corrélations prennent en compte les différents paramètres qui sont susceptibles d'influencer l'auto-aspiration et font intervenir divers nombres adimensionnels dont : le nombre de Reynolds (Re) pour caractériser la nature de l'écoulement, le nombre de Schmidt (Sc) pour les propriétés du fluide, et le nombre de Froude modifié ( $Fr^*$ ) basé sur la profondeur d'immersion du mobile :

$$Fr^* = \frac{N^2 \cdot d_a^2}{gh} \quad \text{Équation III-1}$$

Le nombre de Froude sert à comparer l'énergie cinétique à l'énergie potentielle. Ici le nombre de Froude modifié compare l'importance du terme de vitesse d'agitation par rapport au terme de pression statique au repos. Sawant *et al.* [1979] en se basant sur des travaux antérieurs de White et De Villiers démontrent que le nombre de Froude modifié à la vitesse critique d'auto-aspiration multiplié par un facteur correctif de viscosité est égal à 0,21 et ce indépendamment de la masse volumique du liquide, du diamètre du réacteur et du type de mobile auto-aspirant choisi. Ce qui correspond à la relation suivante :

$$Fr_{cr}^* \cdot \left( \frac{\mu_{eau}}{\mu} \right)^{0,11} = \frac{N_{cr}^2 \cdot d_a^2}{gh} \cdot \left( \frac{\mu_{eau}}{\mu} \right)^{0,11} = 0,21 \pm 10\% \quad \text{Équation III-2}$$

Une estimation de la vitesse critique d'auto-aspiration est donc obtenue avec seulement le diamètre de l'agitateur et sa profondeur d'immersion.



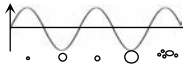
Dans une configuration proche de celle mise en place dans notre cas, Zieverink *et al.* [2006] (même type d'agitateur,  $d_a = 32$  mm,  $n = 6$ ,  $d_r = 64$  mm, mais 4 contrepaies  $= d_r/10$ ) en testant diverses corrélations sur leurs résultats expérimentaux ont montré que la corrélation convenant le mieux pour le transfert gaz-liquide était de la forme :

$$Sh = 10^{-4,23} \cdot Re^{1,66} \cdot (Fr^* - Fr_{cr}^*)^{1,08} \cdot Sc^{0,9} \quad \text{Équation III-3}$$

Les paramètres pouvant influencer sur les performances de l'auto-aspiration sont nombreux, mais le plus important est sans conteste la profondeur d'immersion du mobile d'agitation [Sawant, 1979 ; Sardeing, 2004a]. En effet plus la pression statique du liquide, donc la hauteur au dessus du mobile d'agitation est grande, plus la dépression à engendrer pour que du gaz soit auto-aspiré sera importante, et la vitesse critique élevée. En conséquence pour une vitesse et un mobile d'agitation donnés le débit de gaz induit augmente quand le mobile se rapproche de la surface. De même, à vitesse de rotation constante, la dépression à la surface des pales augmente quand le diamètre de l'agitateur augmente, donc la vitesse critique d'auto-aspiration diminue et le débit de gaz induit augmente. Par contre le diamètre de la cuve n'a pas d'effet marqué : Sardeing *et al.* [2004b] observent une augmentation du débit de gaz induit lorsque le diamètre augmente, alors que Sawant *et al.* [1979] ne rapportent aucun effet de ce paramètre sur la vitesse critique d'auto-aspiration. Il en va de même pour l'influence de la viscosité du liquide, certains auteurs observent une augmentation stricte de la vitesse critique d'auto-aspiration avec la viscosité [Sawant, 1979], alors que d'autres rapportent l'existence d'un maximum [He, 1991, cité par Sardeing, 2004b]. L'effet de la masse volumique est plus net : si la vitesse critique d'auto-aspiration ne dépend pas de la masse volumique du liquide, le débit de gaz induit diminue lorsque la masse volumique augmente. La tension interfaciale n'a, elle aussi, aucun effet, tant que les trous de sortie du gaz demeurent suffisamment grands pour que les forces de Laplace soient négligeables.

### III.1.2/ Paramètres de transferts : $k_L$ et $a$

Le paragraphe qui suit est essentiellement une synthèse de la thèse de Lekhal [1998].

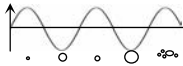


Lors de la mise en contact de différentes phases, le transfert de matière entre ces phases résulte de la compétition de divers phénomènes : réaction, diffusion, dissolution, évaporation, condensation... Quel que soit le modèle utilisé pour en rendre compte, l'aire interfaciale  $a$  et les coefficients de transfert de matière  $k_i$  sont des caractéristiques déterminantes. Dans le cas de deux phases fluides, l'interface étant déformable, le régime hydrodynamique et les conditions opératoires ont une forte influence sur ces paramètres.

De nombreux paramètres opératoires peuvent influencer les caractéristiques de transfert, entre autres l'hydrodynamique. La vitesse d'agitation a pour effet d'augmenter l'aire interfaciale ( $a$ ) mais influence peu le coefficient de transfert ( $k_L$ ). L'efficacité et l'influence de l'agitation dépendent bien sûr du type de réacteur et de la géométrie du système. Une diminution de la hauteur de liquide améliore le transfert, surtout en cas d'auto-aspiration, comme expliqué plus haut. Les principaux paramètres géométriques à prendre en compte sont l'emplacement de l'agitateur et son diamètre ainsi que les dimensions du réacteur et la présence et taille des chicanes. Les propriétés du liquide interviennent aussi dans le transfert de matière car elles modifient le comportement des bulles (génération au distributeur ou à l'orifice, rupture, coalescence,). Par exemple augmenter la viscosité diminue simultanément  $k_L$  et  $a$ , un abaissement de la tension superficielle augmente  $k_L \cdot a$  essentiellement par  $a$ , en diminuant la taille des bulles.

La mise en œuvre de réactions chimiques connues, ou l'utilisation de principes physiques permet de mesurer ces paramètres de transfert.

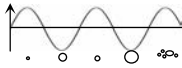
Les méthodes chimiques sont très utilisées. Le principe général est de mettre en œuvre une réaction chimique modèle dont la cinétique est simple et bien connue. Un modèle est utilisé pour simuler la situation réelle, ce modèle donne la cinétique apparente de la réaction grâce à laquelle on peut remonter aux paramètres de transfert. Selon le régime d'absorption du gaz on peut obtenir directement le produit  $k_L \cdot a$  ou un seul des deux paramètres ( $k_L$  ou  $a$ ). C'est le calcul du nombre de Hatta qui permet de déterminer un régime de fonctionnement. En fonction de ce régime, du modèle de transfert choisi et de la cinétique chimique, différentes expressions analytiques permettent d'obtenir la cinétique apparente en fonction des paramètres cinétiques de la réaction et des paramètres de transfert (cf. Chapitre IV). Parmi les réactions les plus utilisées nous citerons l'absorption de  $\text{CO}_2$ , dilué dans l'air, par une solution de soude ou d'amine ou l'absorption d'oxygène par une solution de sulfite de sodium.



Une méthode physique directe se base sur la mesure de la taille des bulles et la rétention gazeuse, mais la plus couramment employée consiste à suivre la cinétique d'absorption ou de désorption d'un gaz sans réaction chimique. Cette vitesse permet de calculer ensuite le produit  $k_L.a$ . Plusieurs procédures existent selon que le réacteur est fermé ou ouvert. En continu la mesure des débits et compositions entrée-sortie de chaque phase est nécessaire ce qui est assez lourd à mettre en œuvre. En batch en revanche une simple mesure de pression suffit si le réacteur est clos. Il faut cependant que le temps de réponse du capteur de pression soit très inférieur à  $1/k_L.a$ . Dans ce cas on applique un échelon de pression (négatif ou positif) et on enregistre la variation de pression (absorption ou désorption) au cours du temps. La pente de cette courbe permet de calculer le coefficient global de transfert de matière  $k_L.a$ . Or les réacteurs autoclaves sont généralement équipés de capteurs de pression et donc cette méthode est plus largement utilisée car elle ne nécessite aucun matériel supplémentaire. Cette technique est très répandue [Teramoto, 1974 cité par Dietrich, 1992 ; Chaudhari, 1987 cité par Lekhal, 1998 et Dietrich, 1992 ; Dietrich, 1992 ; Lekhal, 1998, Zieverinck, 2006...]. Cette technique expérimentale possède de nombreux avantages :

- Elle donne aussi la solubilité à pression finale dans le mélange réactionnel réel.
- Elle permet de mesurer des cinétiques de transfert très rapide, tant que le temps de réponse du capteur de pression est inférieur à  $1/k_L.a$  ce qui correspond aux cas usuels.
- Elle peut être utilisée avec tous les mélanges gaz-liquide, gaz-liquide-liquide, gaz-liquide-solide.
- Elle ne nécessite qu'une mesure de pression (pas de mesure de débit ou de concentration).
- Les particularités dues aux conditions opératoires (T, P, N...) sont prises en compte dans le calcul de  $k_L.a$ .

Par contre lorsque le gaz employé est très peu soluble des erreurs peuvent entacher les valeurs de  $k_L.a$  obtenues car les variations de pression sont très limitées. C'est cette méthode d'échelon de pression qui a été retenue. Le protocole sera décrit dans la partie expérimentale de ce chapitre.



## III.2/ Etude expérimentale

### III.2.1/ Protocoles expérimentaux

Pour cette étude de l'effet des ultrasons sur la solubilité des gaz et le transfert de matière gaz-liquide, la phase liquide est constituée d'eau déionisée de résistivité 15 M $\Omega$ , produite par un déioniseur Elga de la société Purelab. Le gaz utilisé est de l'azote, alimenté par un cadre de 6 bouteilles d'azote fourni par la société Linde Gas, et détendu à 11 bar.

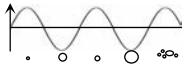
Afin d'étudier l'effet des ultrasons sur le transfert de matière Gaz-Liquide, deux types d'expériences ont été menées : soit des expériences d'absorption du gaz, soit des expériences de désorption. Le but ici est de déterminer si le transfert gaz-liquide peut être amélioré par les ultrasons et de savoir si cet effet n'est pas annulé par le phénomène de dégazage qu'ils induisent.

Dans les deux cas, les premières étapes du protocole opératoire sont identiques:

- introduction de 700 mL de phase liquide (eau déionisée 15  $\Omega$ ). La quantité de phase liquide introduite est pesée afin d'obtenir une meilleure précision.
- fermeture du réacteur (serrage en croix).
- purge des gaz dissous (oxygène principalement).
- fermeture des vannes d'arrivée et de purge du gaz.

La purge est réalisée grâce à un balayage d'azote à pression ambiante. Cette étape est nécessaire afin de saturer le liquide en gaz à pression atmosphérique et afin de chasser les autres gaz dissous (gaz contenus dans l'air, notamment l'oxygène). Les saturations préliminaires durent environ 10 min à forte agitation (>1100 tr/min) car, à ces vitesses d'agitation, des expériences préliminaires ont montré que le temps d'absorption était inférieur à 5 min.



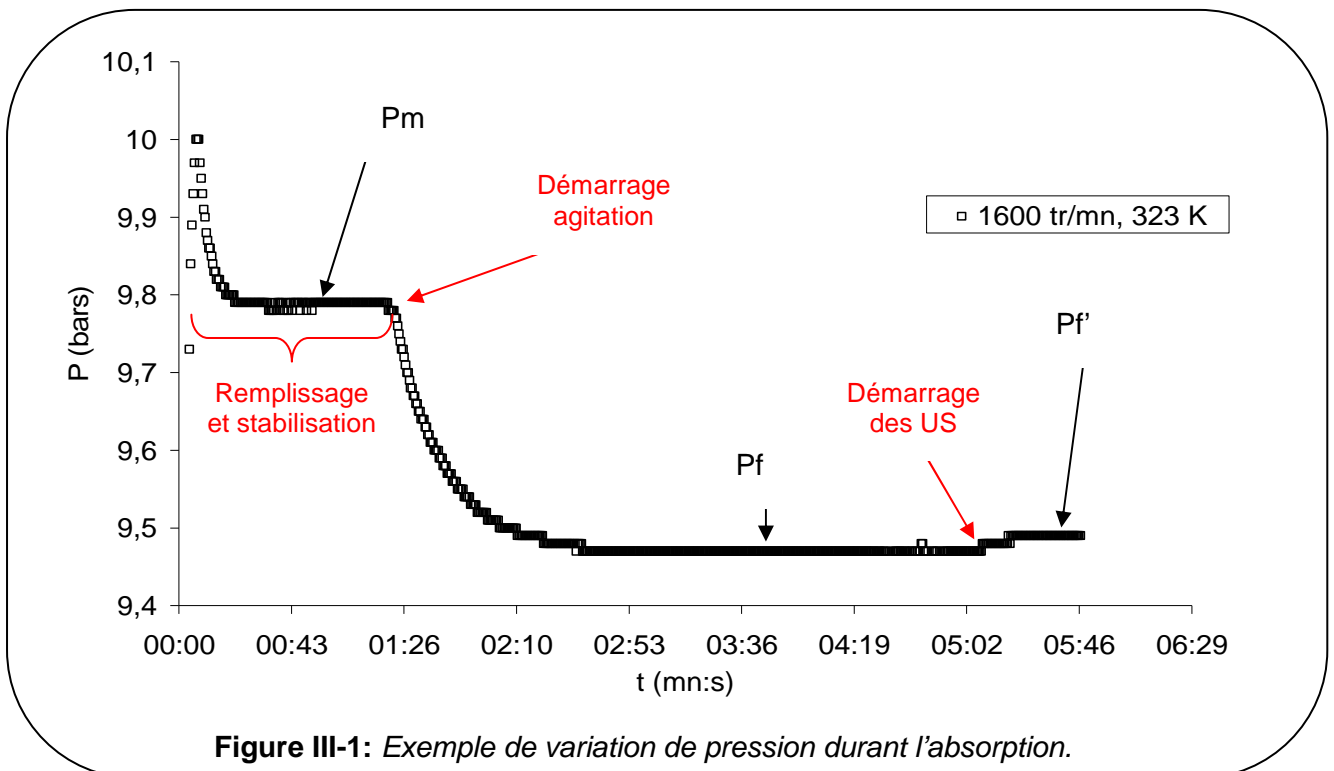


### III.2.1.1/ Absorption

Le liquide est introduit, le réacteur est fermé, puis le gaz est purgé et on chauffe sous agitation à la température désirée, puis le liquide est à nouveau saturé avec de l'azote à pression ambiante (1bar), la température ayant modifié la solubilité.

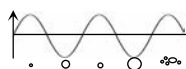
L'agitation est arrêtée et le réacteur mis à la pression d'azote souhaitée  $P_m$ . On isole le réacteur afin que du gaz ne puisse ni en sortir par la purge, ni y pénétrer par détente du ballast. Quelques dizaines de seconde sont nécessaires pour que la pression du réacteur se stabilise (*cf.* Figure III-1). L'acquisition de la pression du réacteur est alors démarrée, l'agitation est remise en marche ainsi que le générateur d'ultrasons (sauf mesures en conditions silencieuses).

La Figure III-1 présente un exemple d'évolution de la pression (les pressions sont exprimées en bar relatifs).



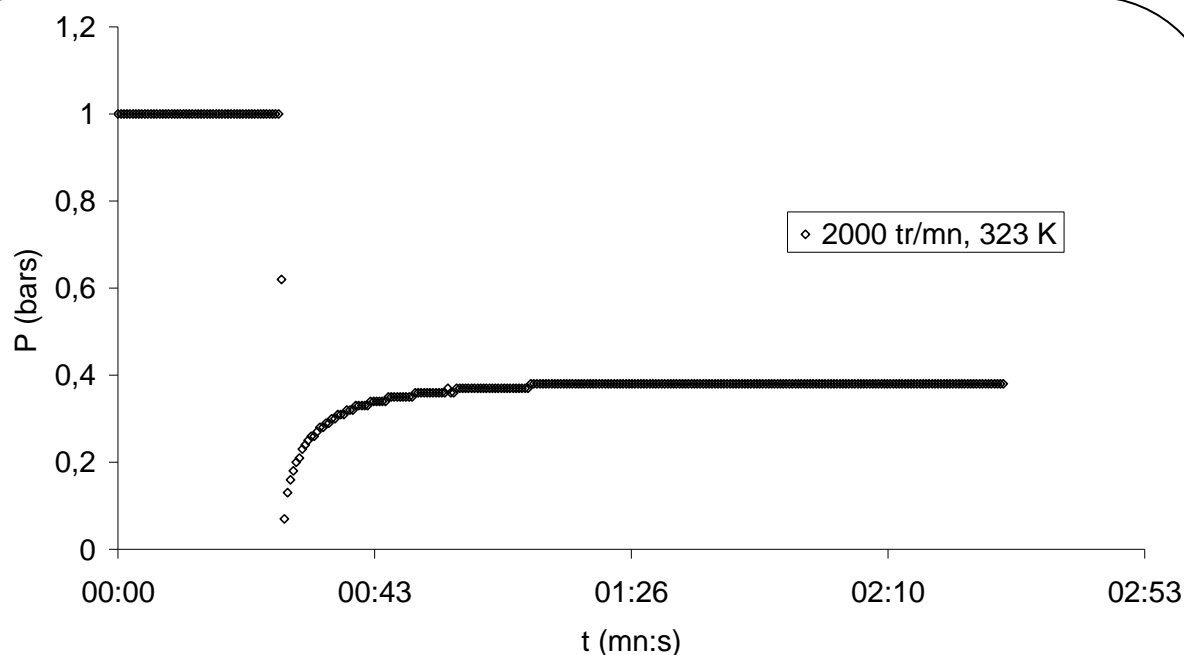
**Figure III-1:** Exemple de variation de pression durant l'absorption.

Le phénomène d'absorption est terminé lorsque la pression est constante ( $P_f$ ). Si les ultrasons étaient émis, on arrête l'émission, sinon on allume le générateur (cas de la Figure III-1, et on attend à nouveau que la pression se stabilise ( $P_f'$ ), ce qui permettra d'observer l'impact des ultrasons sur la pression finale (et donc la solubilité).



### III.2.1.2/ Désorption

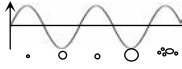
Le protocole de désorption est similaire. La phase liquide est chauffée, puis balayée par la phase gazeuse à pression atmosphérique. La pression est élevée jusqu'à 10 bar, pression à laquelle une nouvelle saturation est réalisée sans circulation de gaz. Cette saturation se fait à forte vitesse d'agitation pendant au moins 10 min. Une fois la pression stable, l'acquisition est lancée, puis l'agitation est arrêtée la vanne de dépressurisation est rapidement ouverte. Dès que la pression vient à 1 bar, la vanne de purge est refermée. Au même moment, l'agitation et/ou les ultrasons, suivant les conditions étudiées, sont relancés.



**Figure III-2 :** Exemple de variation de pression durant la désorption.

Contrairement à l'absorption, on observe une augmentation de la pression (cf. Figure III-2). De la même manière que précédemment, la fin de l'expérience est atteinte lorsque la pression ne varie plus.

Sur la Figure III-2 les pressions sont exprimées en bar relatif et l'échelle choisie sur le capteur est 0-1 bar. La vraie pression avant le début de la purge (10 bar) ne peut donc pas figurer sur ce graphe.



### III.2.2/ Solubilité

Le protocole utilisé est celui décrit dans le paragraphe § III.2.1.1/ Absorption.

#### III.2.2.1/ Méthode de calcul

Dans la gamme de pression étudiée (1-12 bar), l'azote peut être considéré comme un gaz parfait. La loi des gaz parfaits nous permet donc de calculer le nombre de moles de gaz transférées vers le liquide, d'après la chute de pression lors d'une expérience. La connaissance de la concentration initiale à la pression de saturation ( $C_L^{*0}$ ) et du volume de liquide (0,7 L), nous permet de déduire la concentration en gaz dissous à la pression finale  $C_L^*(P_f)$  :

$$C_L^*(P_f) = \frac{\Delta P.V_g}{R.T.V_L} + C_L^{*0} \quad \text{Équation III-4}$$

L'émission des ultrasons est censée abaisser la concentration en gaz dissous de la solubilité (équilibre thermodynamique) à une nouvelle concentration parfois appelée pseudo-solubilité [Gondrexon, 1997 ; Kapustina, 1973]. Ce pseudo-équilibre est "dynamique" car si le système est laissé au repos (sans ultrasons) la concentration en gaz dissous reviendra à la solubilité.

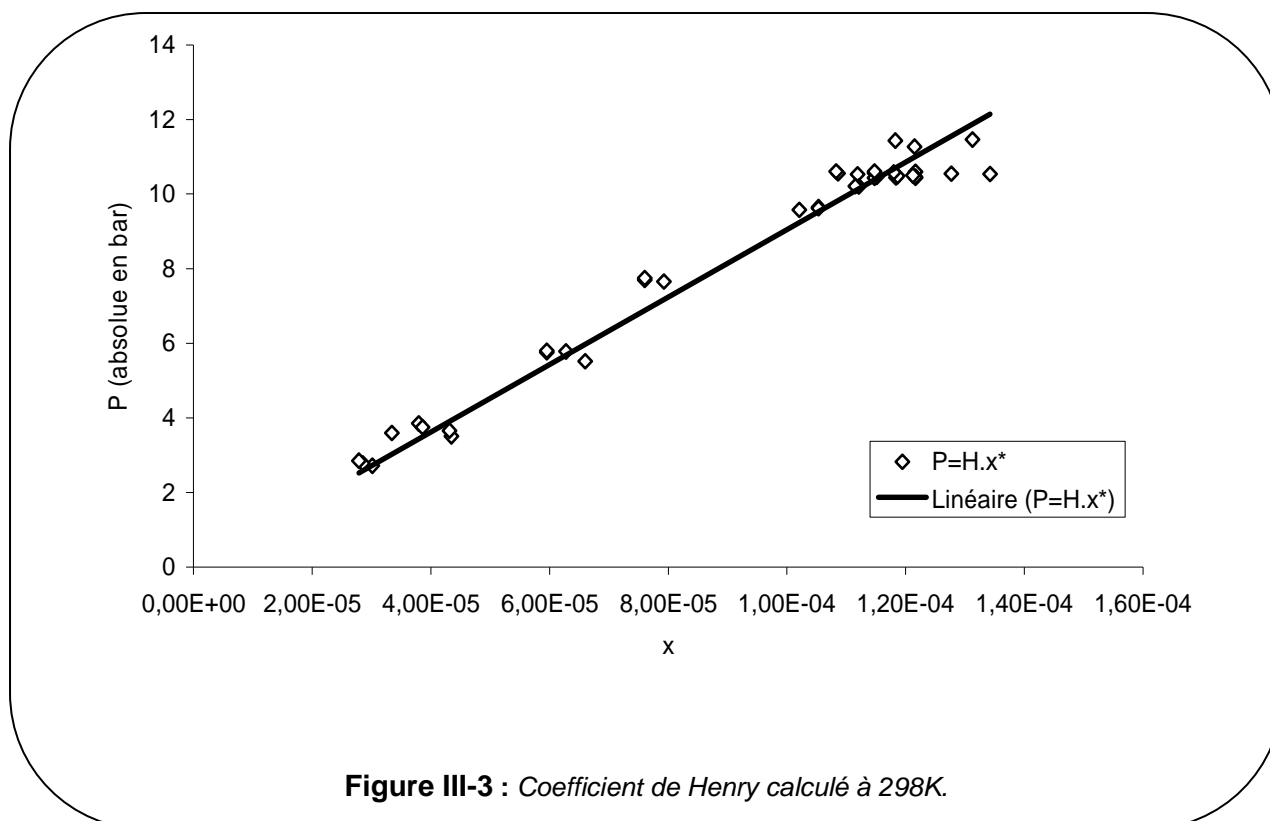
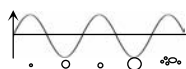
Comme le montre l'Équation III-4 la valeur de la solubilité à pression finale,  $C_L^*(P_f)$ , dépend de la valeur de  $C_L^{*0}$ . Cette solubilité initiale est calculée à partir de la Loi de Henry

$$p = H.x^* \quad \text{Équation III-5}$$

Cette équation peut aussi s'exprimer en terme de solubilité :

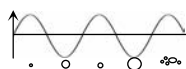
$$p = H'.C_L^* \quad \text{Équation III-6}$$

Connaissant  $p$  et  $H$  (ou  $H'$ ) on peut calculer  $x$  (ou  $C_L^*$ ). Lorsque le gaz est pur, la pression partielle est égale à la pression ( $p = P$ ).



**Figure III-3 :** Coefficient de Henry calculé à 298K.

Afin que les calculs de concentration en gaz dissous soient le plus précis possible nous avons calculé la valeur expérimentale de la constante de Henry à partir de nos propres données expérimentales. Après avoir effectué 40 expériences à différentes pressions sans ultrasons, on a tracé  $p$  en fonction de  $x$  (calculé à partir des Équation III-5 et Équation III-6 avec la valeur bibliographique de  $H$ ), et la pente de la droite donne une nouvelle valeur de la constante de Henry basée sur nos données. Cette valeur va permettre de recalculer la valeur de  $C_L^{*0}$  puis celles de  $C_L^*(P_f)$  et des fractions molaires  $x$  qui vont permettre de retracer  $p=f(x)$ . On réitère l'opération jusqu'à obtenir une différence négligeable entre deux itérations. La Figure III-3 résulte de ce calcul itératif de  $H$  qui se termine quand l'écart relatif entre les valeurs des coefficients de Henry des deux dernières itérations est inférieur à  $5 \cdot 10^{-6}$ . La valeur finale de  $H$  obtenue à 25°C ( $H = 9,05 \cdot 10^4$  Pa) est à peine supérieure (4,38%) à celle fournie dans la littérature ( $H = 8,65 \cdot 10^4$  Pa). Nous conserverons donc la valeur  $H = 9,05 \cdot 10^4$  Pa pour la suite de l'étude.



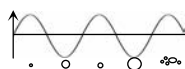
### III.2.2.2/ Résultats

Les études bibliographiques concernant le dégazage et la pseudo-solubilité sous ultrasons ne rapportent généralement des données obtenues qu'à pression et température ambiantes ou sous vide partiel. Afin de connaître l'effet des ultrasons sur la concentration en gaz dissous en conditions de réaction, nous avons travaillé à diverses pressions et températures. La vitesse d'agitation a aussi été étudiée. Les principaux résultats sont présentés dans le Tableau III-1. Chaque valeur est la moyenne de 3 expériences ; à la vitesse de 1100 tr/min, 10 expériences ont été reproduites.

N est la vitesse d'agitation,  $P_N$  et  $P_{US}$  les puissances dissipées respectivement par l'agitateur et les ultrasons en W, P la pression absolue en bar du réacteur,  $C_{us}/C_L^*$  le rapport entre la concentration en gaz dissous à l'équilibre dans le réacteur avec ultrasons ( $C_{us}$ ) et sans ultrasons (solubilité:  $C_L^*$ ).

Les symboles XXX signifient que le résultat obtenu ne dépend pas de la pression dans la gamme étudiée (1-12 bar).

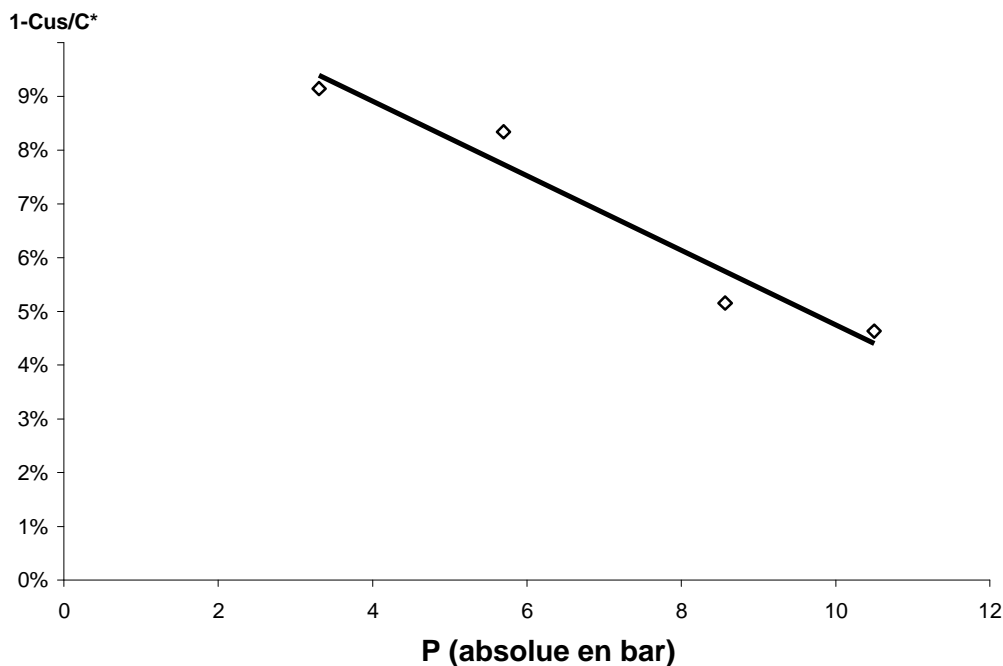
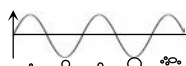
Les essais ont tous été réalisés à 298K, le coefficient de Henry calculé est celui utilisé pour le calcul de  $C_L^*$ .



| N (rpm) | $P_N$ (W) | US (%) | $P_{US}$ (W) | P (bar) | $C_{us}/C_L^*$ |
|---------|-----------|--------|--------------|---------|----------------|
| 0       | 0,02      | 100%   | 62,6         | 10,71   | 90,5%          |
| 300     | 0,10      | 100%   | 62,6         | 10,91   | 94,9%          |
| 500     | 0,27      | 100%   | 62,6         | 10,91   | 94,4%          |
| 700     | 0,27      | 100%   | 62,6         | 2,91    | 88,6%          |
| 700     | 0,27      | 100%   | 62,6         | 3,76    | 89,4%          |
| 700     | 0,27      | 100%   | 62,6         | 5,92    | 89,7%          |
| 700     | 0,27      | 100%   | 62,6         | 8,50    | 90,3%          |
| 700     | 0,40      | 100%   | 62,6         | 10,70   | 91,2%          |
| 800     | 1,03      | 100%   | 62,6         | 10,69   | 97,3%          |
| 1100    | 1,03      | 100%   | 62,6         | 10,70   | 96,0%          |
| 1100    | 1,03      | 50%    | 31,3         | 10,50   | 100,0%         |
| 1600    | 3,18      | 100%   | 62,6         | 10,80   | 97,2%          |
| 1600    | 3,18      | 50%    | 31,3         | 10,60   | 100,0%         |
| 2000    | 6,21      | 100%   | 62,6         | XXX     | 100,0%         |
| 3000    | 20,97     | 100%   | 62,6         | XXX     | 100,0%         |

**Tableau III-1:** Effet des ultrasons sur la solubilité de l'azote dans l'eau, à 298K.

La Figure III-4 représente l'évolution de l'écart relatif à la solubilité ( $1-C_{us}/C_L^*$ ) en fonction de la pression absolue. Chaque point est une moyenne de 4 expériences réalisées à des vitesses d'agitation inférieures à la vitesse critique d'auto-aspiration (cf. § II.4.2), et ce afin que le phénomène observé ne soit pas faussé par la présence de bulles d'auto-aspiration.



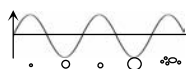
**Figure III-4:** Influence de la pression sur la pseudo-solubilité, 298 K,  $N < 700$  tr/min.

### III.2.2.3/ Discussion

On notera d'abord que les valeurs de solubilité et de pseudo-solubilité atteintes ne dépendent pas du protocole : le fait que la sonication se fasse pendant ou après l'absorption mécanique n'influe pas sur le résultat, conformément aux observations reportées dans la littérature [Kapustina, 1973 ; Gondrexon, 1997].

Les résultats portés sur le Tableau III-1 sont exprimés en rapport  $C_{us}/C^*$  la concentration en gaz dissous à l'équilibre avec ultrasons ( $C_{us}$ ) et sans ultrasons (solubilité:  $C^*$ ). Quand ce rapport tend vers 1 (100%), les ultrasons n'affectent pas l'équilibre thermodynamique : la solubilité n'est pas modifiée.

La différence entre les concentrations en gaz dissous avec et sans ultrasons ( $1 - \frac{C_{us}}{C^*}$ ) reste inférieure à 12%, ce qui paraît faible par rapport aux valeurs reportées [Kapustina, 1973] pour le système eau-air à pression ambiante de l'ordre de 30%, cependant l'auteur rapporte aussi une diminution de cette différence quand la pression



passé de 0,2 et 1 bar. Il se pourrait donc que la pression influe négativement sur cette différence  $(1 - \frac{C_{us}}{C_L^*})$  ce qui expliquerait notre résultat.

*- Pression :*

L'influence de la pression est assez faible dans les conditions étudiées. Une augmentation de pression diminue l'écart entre pseudo-solubilité et solubilité (comme suggéré par Kapustina sous la pression atmosphérique). À 700 tr/min, augmenter la pression de 2,91 à 10,70 bar fait chuter l'écart de solubilité de 11,4 à 8,8% (Tableau III-1). La Figure III-4 montre un effet légèrement supérieur de la pression à plus faibles vitesses d'agitation, mais avec encore moins d'effet des ultrasons sur la solubilité. Ceci semble confirmer que la pression joue un effet négatif sur l'écart entre pseudo-solubilité et solubilité.

*- Température :*

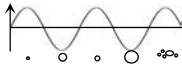
A des températures supérieures à 298K, l'absorption même sans agitation est perceptible. La pression ne se stabilise pas sur un palier ( $P_m$ ) comme sur la Figure III-1, mais elle diminue sans cesse. Donc avant que l'expérience ne commence réellement, une quantité non négligeable de gaz est déjà solubilisée. La valeur de  $\Delta P$  ainsi relevée est sous-estimée ce qui implique une valeur de concentration en gaz dissous sous-estimée. De plus il est impossible de connaître et/ou de contrôler la quantité de gaz absorbée pendant la phase de remplissage et stabilisation. Ceci induit que deux expériences menées dans les mêmes conditions opératoires ne conduisent pas exactement au même résultat.

Par ailleurs augmenter la température diminue la solubilité, donc la quantité de gaz potentiellement dégazable par les ultrasons et donc encore la précision des mesures. Aussi il n'est pas permis, au vu de ces observations, de préciser le rôle de la température sur l'effet des ultrasons. La seule conclusion qui peut être tirée de ces expériences peu reproductibles menées à 323 K est que les pressions avec et sans ultrasons sont voisines, la différence semblant inférieure à celle observée à 298K.

*- Vitesse d'agitation :*

Le maximum d'effet des ultrasons à 10 bar (proche de 10%) est obtenu à 0 tr/min. Dès que la vitesse critique d'auto-aspiration est dépassée (800 tr/min), la diminution de solubilité reste inférieure à 5%. À 1100 et 1600 tr/min, on n'observe une diminution de solubilité que pour le maximum de puissance ultrasonore. À très fortes vitesses d'agitation ( $> 2000$  tr/min), le rapport de solubilités tend vers 1 quelles que soient la pression et la puissance ultrasonore.





Ces observations rejoignent celles faites par Gondrexon *et al.* [1997] dans d'autres conditions. La pseudo-solubilité observée sous ultrasons est fonction de la puissance ultrasonore reçue par le milieu mais elle résulte aussi d'une compétition entre le dégazage causé par les ultrasons (et principalement la cavitation) d'une part et le regazage d'autre part. La différence entre les deux études réside dans l'origine du regazage : provoqué par la fontaine acoustique, phénomène typique des hautes fréquences, dans l'étude de Gondrexon *et al.* [1997] à 500 kHz, ou dû en grande partie à l'auto-aspiration, dans notre cas, ce qui est confirmé par le fait qu'à forte vitesse d'agitation, les ultrasons n'ont plus d'effet sur la solubilité

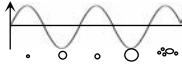
En conclusion, l'effet très limité des ultrasons sur la solubilité apparente d'un gaz même sous pression et température, ne devrait pas compromettre leur utilisation en réaction gaz-liquide sous pression.

### **III.2.4/ Transfert Gaz-Liquide**

Les expériences présentées dans les paragraphes §III.2.4.2 à III.2.4.4 sont effectuées en absorption (*cf.* § III.2.1.1). Dans le §III.2.4.5 les résultats obtenus en absorption et en désorption sont comparés.

#### **III.2.4.1/ Méthode de calcul de $k_{L,a}$**

La méthode de calcul présentée ici est valable pour les deux protocoles opératoires (absorption et désorption).



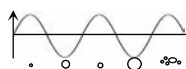
| Etape | Calcul   | Commentaire  |
|-------|--|--|
| 1     | $-\frac{dn_g}{dt} = -V_g \cdot \frac{dC_g}{dt} = V_L \cdot k_L \cdot a (C_L^* - C_L)$  | Bilan matière partiel  |
| 2     | $-\frac{V_g}{RT} \frac{dP}{dt} = V_L \cdot k_L \cdot a \left( \frac{P}{H'} - C_L \right)$  | Loi des gaz parfaits<br>Loi de Henry                           |
| 3     | $C_L = C_L^* + \frac{(P_m - P)}{V_L \cdot RT} V_g$   | Concentration instantanée                                      |
| 4     | $\frac{P_f}{H'} = \frac{P_0}{H'} + \frac{(P_m - P_f)}{V_L \cdot RT} V_g \Leftrightarrow H' = \frac{P_f - P_0}{P_m - P_f} \cdot K \text{ où } K = \frac{V_L \cdot RT}{V_g}$ | Concentration finale (solubilité)                              |
| 5     | $-\frac{1}{K} \frac{dP}{dt} = k_L \cdot a \left( \frac{P}{H'} - \frac{P_0}{H'} + \frac{(P - P_m)}{K} \right)$  | On injecte 4 dans 2  |
| 6     | $-\frac{1}{K} \frac{dP}{dt} = k_L \cdot a \left( \frac{P - P_0}{K} \frac{P_m - P_f}{P_f - P_0} + \frac{P - P_m}{K} \right)$  | On remplace H' par sa valeur obtenue en 4                      |
| 8     | $-\frac{dP}{dt} = k_L \cdot a \left( \frac{(P - P_0)(P_m - P_f) + (P - P_m)(P_f - P_0)}{P_f - P_0} \right)$  | On multiplie par K   |
| 9     | $-\frac{dP}{dt} = k_L \cdot a \left( \frac{(P_m - P_0)(P - P_f)}{P_f - P_0} \right)$   |  |
| 10    | $\int_{P_0}^P -\frac{dP}{P - P_f} = \int_{t_0}^t k_L \cdot a \left( \frac{P_m - P_0}{P_f - P_0} \right) \cdot dt$  | On intègre entre P <sub>0</sub> et P entre t <sub>0</sub> et t |
| 11    | $\ln \left( \frac{P_m - P_f}{P(t) - P_f} \right) = k_L \cdot a \left( \frac{P_m - P_0}{P_f - P_0} \right) (t - t_0)$   | Équation III-7   |

**Tableau III-2 : Intégration du bilan matière partiel.**

La faible solubilité de l'azote dans l'eau permet de supposer que la résistance au transfert de matière est située côté liquide. L'intégration du bilan matière partiel (cf. Tableau III-2) relatif à l'absorption ou la désorption consécutive à une variation de pression donne l'expression logarithmique suivante :

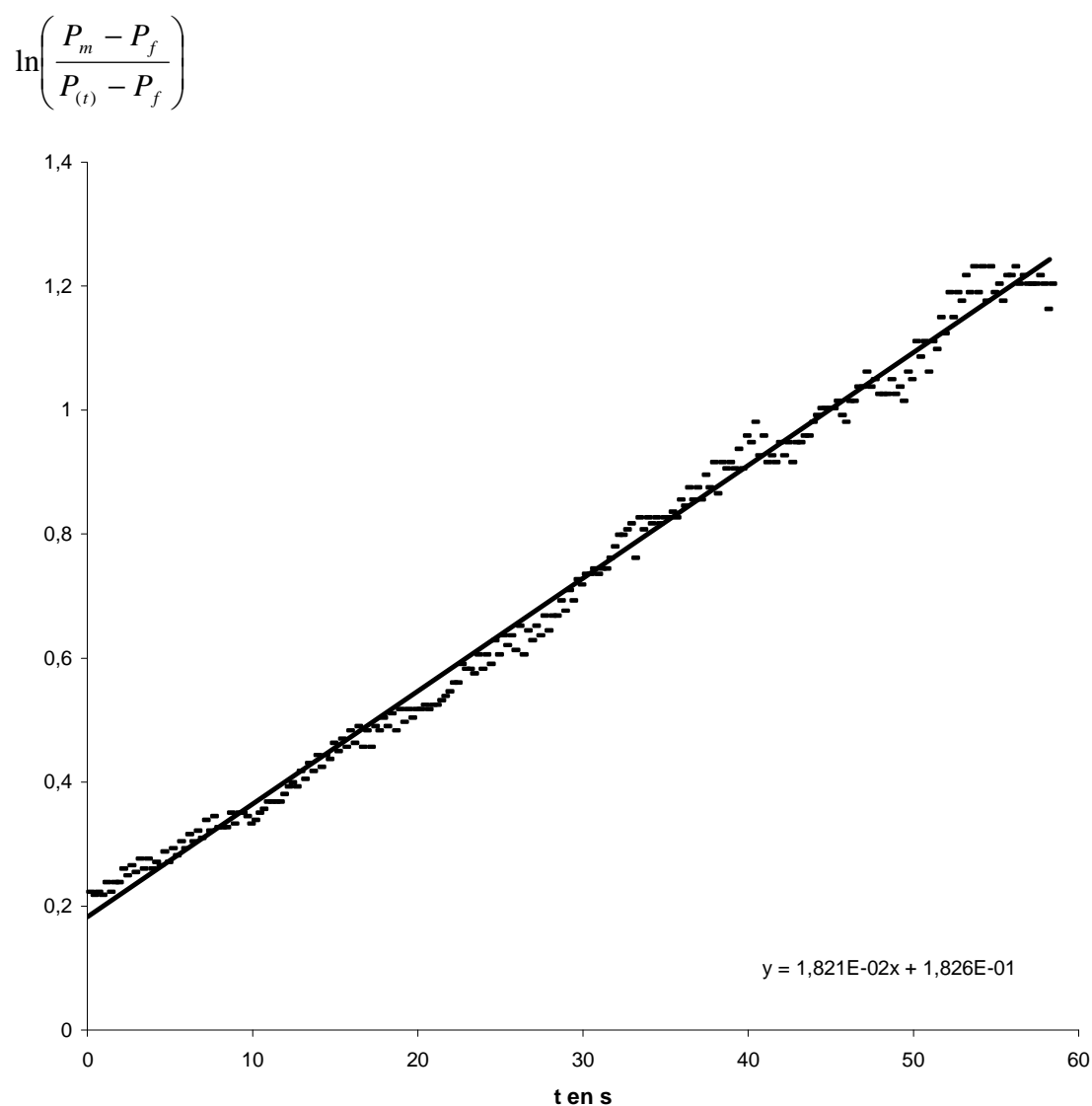
$$\ln \left( \frac{P_m - P_f}{P(t) - P_f} \right) = \left( \frac{P_m - P_0}{P_f - P_0} \right) k_L \cdot a (t - t_0)$$

**Équation III-7**

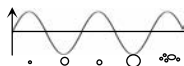


Où  $k_L \cdot a$  ( $s^{-1}$ ) est le coefficient global (ou volumétrique) de transfert de matière,  $P = P_{(t)}$  la pression en bar dans le réacteur à l'instant  $t$  (en s).

Pour obtenir la valeur de  $k_L \cdot a$ , il suffit de reporter l'expression logarithmique de la pression  $\ln\left(\frac{P_m - P_f}{P_{(t)} - P_f}\right)$  en fonction du temps, entre 20 et 70% de la perte totale de pression ( $\Delta P$ ) (cf. Figure III-5), c'est à dire la partie rectiligne de la courbe des Figure III-1 et Figure III-2 . La pente de cette droite est proportionnelle à  $k_L \cdot a$ .



**Figure III-5 :** Tracé de  $\ln\left(\frac{P_m - P_f}{P_{(t)} - P_f}\right)$  en fonction du temps à 298K, 10 bar  
et 1100 tr/min.

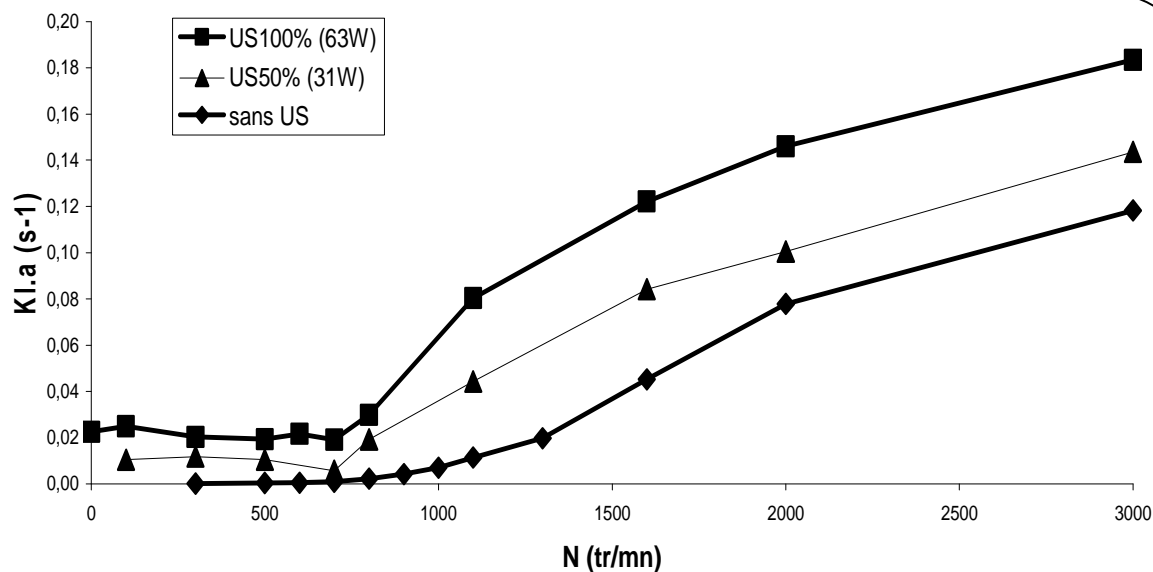
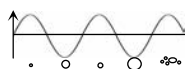


### **III.2.4.2/ Influence de la vitesse d'agitation**

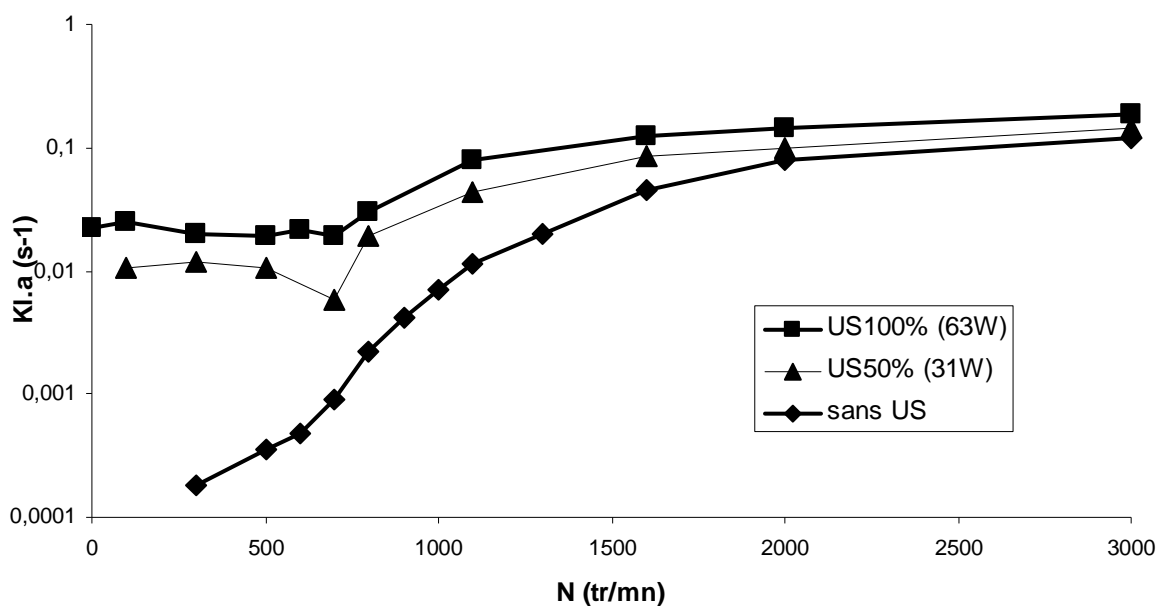
Afin que le phénomène d'auto-aspiration apparaisse, comme décrit au Chapitre I, il est nécessaire de dépasser une certaine vitesse d'agitation (seuil), ou vitesse critique d'auto-aspiration. Cette vitesse critique dépend de la viscosité du liquide, de la géométrie du réacteur et de la hauteur de liquide au repos situé au dessus du mobile d'agitation.

L'ensemble des résultats obtenus aux conditions de référence (298K et 10 bar) est présenté sur les figures Figure III-6.a et b (échelle logarithmique) qui montrent clairement que ce phénomène d'induction du gaz se produit entre 700 et 800tr/min. Ce résultat est cohérent avec l'estimation donnée par la corrélation de Sawant *et al.* [1979] (Équation III-2) qui pour une hauteur d'immersion estimée dans notre configuration à 7 cm, avec un diamètre d'agitateur de 32 mm, nous donne une vitesse critique d'auto-aspiration de l'eau égale à 719 tr/min.

La première constatation est que, quelle que soit la vitesse d'agitation, les ultrasons augmentent toujours le coefficient global de transfert de matière, et ce d'autant plus que la puissance ultrasonore est forte.



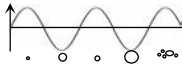
a : échelle standard



b : échelle semi-logarithmique

**Figure III-6 a&b :** Coefficient de transfert de matière en fonction de la vitesse d'agitation,  $P = 10$  bar.

Sous ultrasons, l'impact de la vitesse d'agitation est beaucoup moins prononcé. En particulier en dessous de la vitesse critique, il n'y a pas d'effet de  $N$  (voire un effet négatif difficilement explicable, sauf par une moins bonne efficacité des ultrasons en



milieu turbulent), alors qu'au contraire, sans ultrasons,  $k_L.a$ , certes beaucoup plus faible, augmente sensiblement avec  $N$ .

Cette première constatation met en évidence un résultat extrêmement remarquable : le coefficient  $k_L.a$  sous ultrasons est relativement élevé ( $0,02 \text{ s}^{-1}$ ) même sans injection de gaz. Cette valeur considérable est par ailleurs également obtenue sans aucune agitation mécanique ( $N=0$ ). Notons que c'est dans ce domaine sous le seuil d'auto-aspiration que l'effet relatif des ultrasons est le plus important : par exemple à 300 tr/min,  $k_L.a$  est multiplié par plus de 100 par les ultrasons. Ce rapport augmenterait encore à plus faibles vitesses de rotation, mais les expériences sans ultrasons deviendraient extrêmement longues.

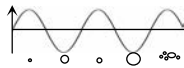
Contrairement à l'intuition, le changement de régime de transfert, dû à l'autoaspiration, est plus marqué sous ultrasons que sans. C'est particulièrement visible en échelle standard (Figure I-10 a) qui présente une rupture de pente nette comprise entre 700 et 800 tr/min où doit se situer le seuil d'auto-aspiration.

Cet effet important de la vitesse de rotation sous ultrasons et la nette amélioration du transfert due aux ultrasons, même dans ce domaine d'auto-aspiration, laissent supposer qu'il y a un effet supplémentaire des ultrasons sur les bulles d'auto-aspiration, soit en favorisant leur rupture turbulente, et donc en augmentant leur aire interfaciale  $a$ , soit en améliorant le coefficient de transfert à l'interface  $k_L$  par les micro-bulles de cavitation ou par la pulsation de leur taille, induite par la pulsation de pression.

On notera également qu'au dessus de 1100 tr/min les courbes sont approximativement parallèles, ce qui correspond par exemple à un écart de  $k_L.a$  de  $0,06 \text{ s}^{-1}$  entre ultrasons à puissance maximale et pas d'ultrasons. On pourrait donc de manière schématique imaginer que dans ce domaine, l'apport des ultrasons ( $0,06 \text{ s}^{-1}$ ), consiste pour un tiers à l'amélioration du transfert à la surface libre ( $k_L.a = 0,02 \text{ s}^{-1}$ ) et pour deux tiers à l'amélioration du transfert au niveau des bulles auto-aspirées. Il n'est bien sûr pas prouvé que l'efficacité des ultrasons à la surface libre soit aussi bonne en milieu aéré qu'observée en dessous de la vitesse critique d'aspiration.

Par la suite, afin d'étudier l'influence de divers paramètres, deux vitesses d'agitation caractéristiques ont été retenues, l'une inférieure et l'autre supérieure à la vitesse critique d'auto-aspiration (800 tr/min), soit :

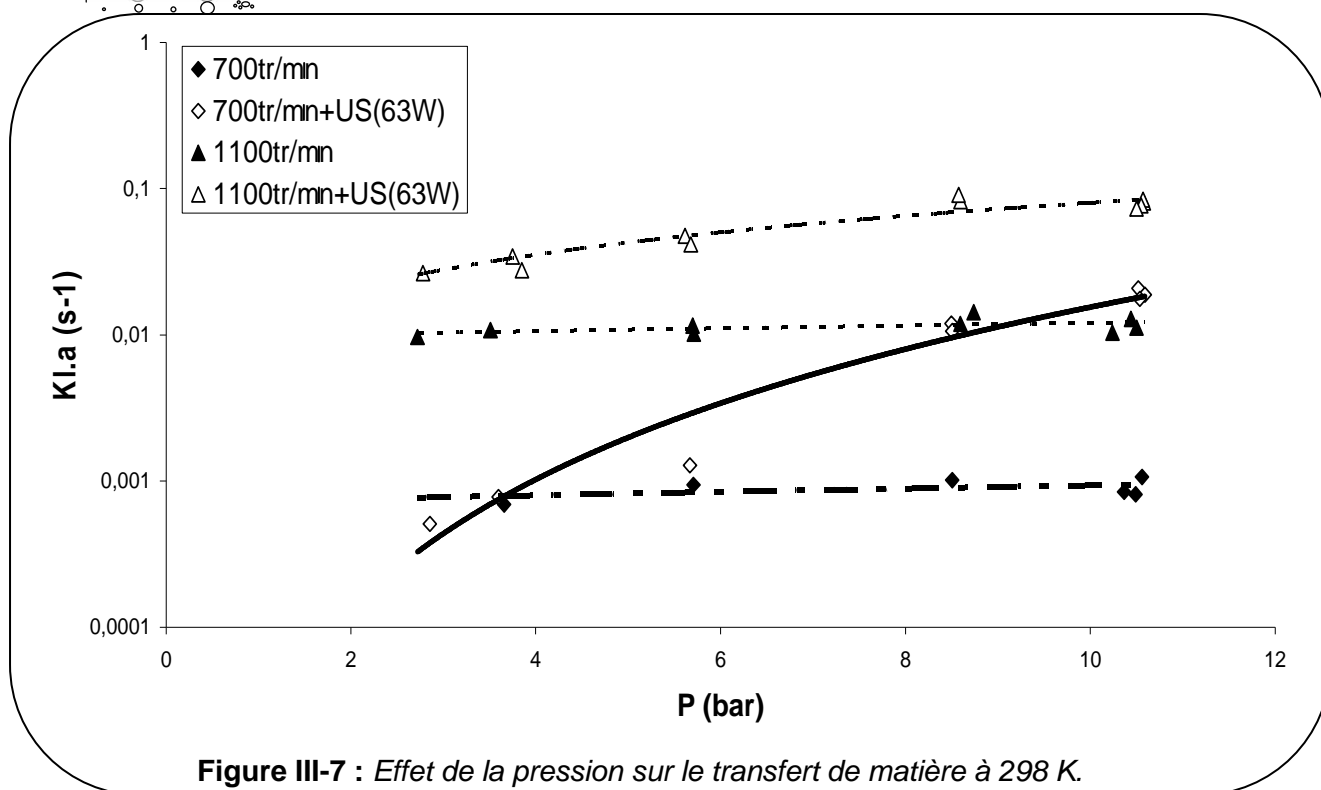
- 700 tr/min.
- 1100 tr/min.



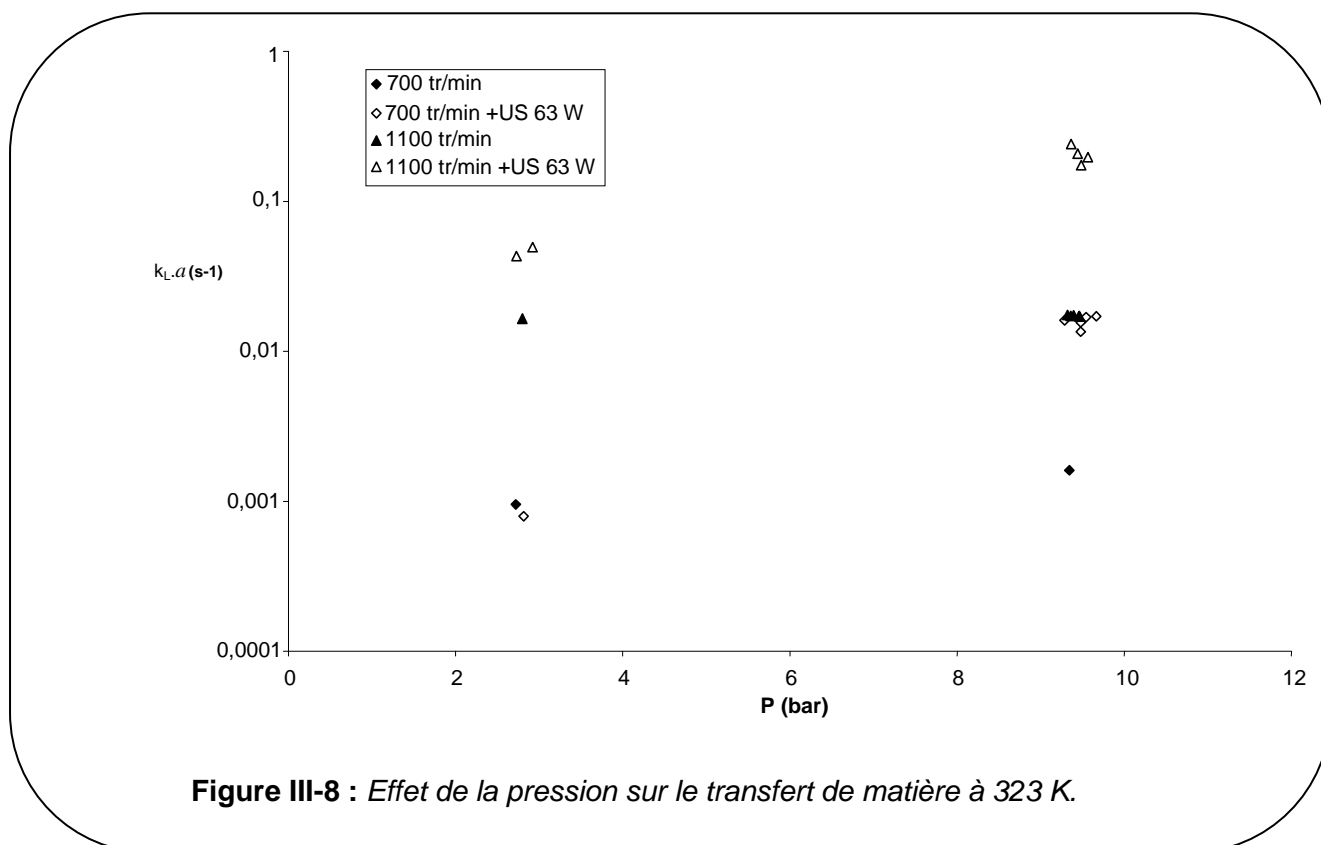
### III.2.4.3/ Influence de la pression

En l'absence d'ultrasons, la pression a peu d'effet sur le coefficient global de transfert de matière  $k_L.a$  dans la faible gamme étudiée. Par contre, quand le liquide est irradié par les ultrasons, l'influence de la pression devient très marquée. La Figure III-7 illustre bien cette tendance. Le rôle de la vitesse d'agitation est encore bien marqué.

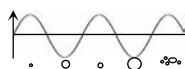
A faible vitesse d'agitation (700 tr/min) en dessous de 6 bar, les ultrasons ont peu d'effet alors qu'à 10,5 bar, ils multiplient  $k_L.a$  par 20. Au dessus de la vitesse minimale d'auto-aspiration les ultrasons multiplient  $k_L.a$  par 3 et par 8 pour des pressions respectivement de 3 et 9 bar, ce qui montre nettement que la pression améliore l'effet des ultrasons sur le transfert de matière gaz-liquide. Cette tendance peut être expliquée par l'effet positif de la pression sur l'intensité de l'implosion des bulles de cavitation. En effet la pression est connue pour augmenter le seuil de cavitation tout en augmentant la violence des effets de la cavitation (implosion). Chendke *et al.* [1983] dans les mêmes conditions (eau saturée d'azote) en observant l'effet de la pression sur la sonoluminescence, reportent un maximum d'effet à 6 bar, Neppiras [1980] et Cum *et al.* [1988] ont eux aussi noté l'existence d'un maximum. On peut penser qu'à chaque puissance ultrasonore correspond un optimum de pression pour les effets de cavitation. Cependant aucun maximum n'est observé dans la gamme de pression, 2,5-10,5 bar, étudiée ici (cf. Figure III-7).



La même influence de la pression sur le transfert de matière a été observée à 323K, avec et sans ultrasons et pour deux pressions (Figure III-8).







### III.2.4.4/ Influence de la température

De la même façon que pour la pression, en l'absence d'ultrasons, l'influence de la température sur  $k_L a$  reste faible dans la gamme étudiée (25-95°C) ( cf. Figure III-9) et pour les deux vitesses d'agitation. Comme précédemment le coefficient global de transfert de matière  $k_L a$  est toujours augmenté par les ultrasons, mais ici l'influence de la température sous ultrasons dépend sensiblement du régime d'agitation (présence ou non d'auto-aspiration).

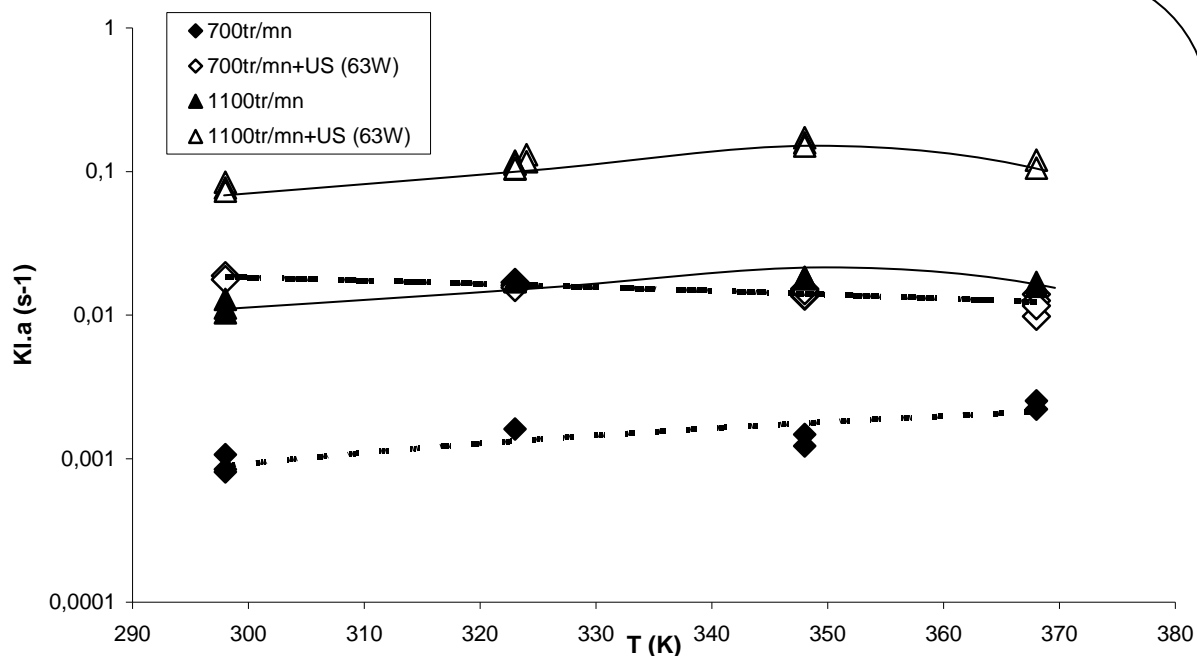
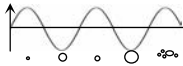


Figure III-9 : Effet de la température sur le transfert de matière à 10 bar.

En effet, sous ultrasons à 700 tr/min, en dessous de la vitesse critique d'auto-aspiration,  $k_L a$  diminue graduellement avec la température. Donc l'impact des ultrasons bien que toujours très bénéfique pour le transfert de matière sans aération, diminue en augmentant la température sur la gamme étudiée. Cette observation concorde bien avec les observations reportées dans la littérature [Mason, 1988], à savoir que la température, qui a pour effet d'abaisser le seuil de cavitation, en diminue aussi les effets recherchés.

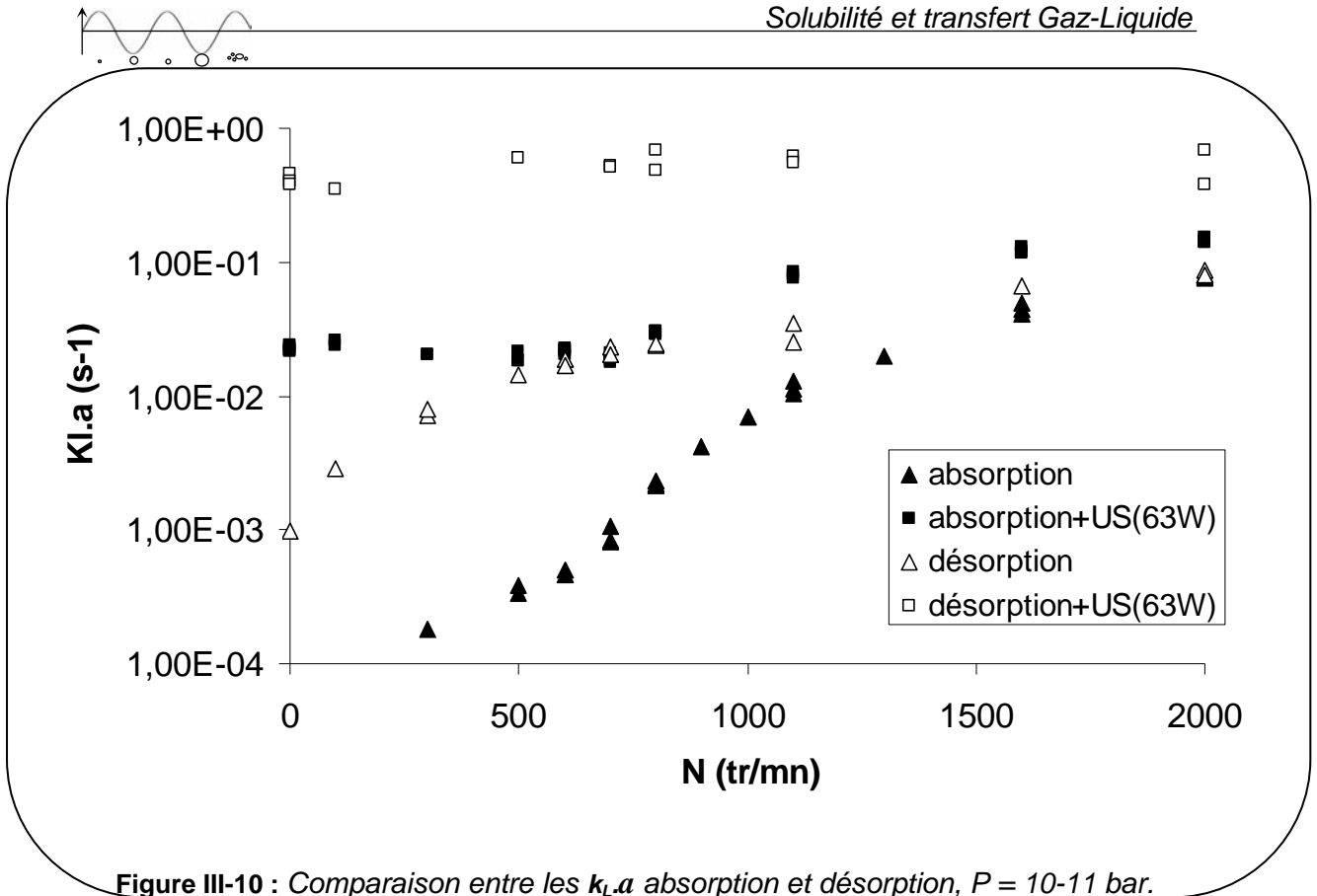


Par contre, lorsque du gaz est induit dans la phase liquide (ici à 1100 tr/min), l'effet bénéfique des ultrasons sur  $k_{L,a}$  ne varie pas en fonction de la température, les ultrasons multiplient  $k_{L,a}$  par un facteur 7, quelle que soit la température. L'analogie des courbes  $k_{L,a}$  (T) à 1100tr/min avec et sans ultrasons est flagrante sur la Figure III-9. On peut penser qu'ici l'essentiel de l'effet ultrasonore porte sur le transfert au niveau des bulles de gaz auto-aspirées.

#### **III.2.4.5/ Comparaison absorption-désorption**

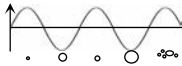
La Figure III-10 regroupe toutes les valeurs de  $k_{L,a}$  obtenues en absorption et désorption à 298K. Les expériences d'absorption, beaucoup plus nombreuses, sont conduites entre 10 et 11 bar de pression finale, quant à la désorption, la « pré »saturation a toujours été effectuée à 11 bar avant l'ouverture à l'atmosphère.

La première constatation évidente est que les  $k_{L,a}$  les plus importants sont obtenus pour les expériences de désorption (*cf.* Figure III-10) et ce même en l'absence d'agitation conformément à la littérature. Par exemple à 2000 tr/min avec ultrasons (63W) le transfert de matière est multiplié par cinq entre les expériences d'absorption et celles de désorption. Sans agitation l'écart est encore plus grand :  $k_{L,a}$  est 16 fois plus grand en désorption qu'en absorption. En désorption (0 tr/min), les ultrasons multiplient le transfert gaz-liquide par 400.



Une autre observation remarquable est que le transfert de matière en désorption sous ultrasons (*cf.* symboles carrés blancs sur la Figure III-10) n'est pas affecté par le régime d'agitation (présence ou non d'auto-aspiration), contrairement à tous les autres cas. Ce résultat semble montrer que le dégazage sous ultrasons suit un tout autre mécanisme, non lié à l'agitation et à l'aération. C'est probablement la croissance ultra rapide, puis la coalescence de bulles de cavitation chargées de l'excès de gaz libéré, qui réalise le dégazage. De plus, comme nous l'avons signalé en tout premier, lors des expériences de dégazage menées sous ultrasons,  $k_L.a$  est très grand :  $0,5 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$  et supérieur à tous les autres cas, quelle que soit la vitesse d'agitation.

Remarque : la reproductibilité des mesures de  $k_L.a$ , à 20% seulement, peut s'expliquer par une difficulté accrue de reproductibilité des conditions opératoires en dégazage. Le protocole de désorption prévoit une purge rapide de gaz de 11 à 1 bar, puis dès que la pression a atteint 1 bar, il faut simultanément démarrer le générateur d'ultrasons ainsi que l'agitateur et fermer la purge de gaz. De plus le générateur a besoin de quelques secondes pour fournir toute la puissance demandée, au vu de la rapidité de la désorption sous ultrasons ces quelques secondes ne sont pas négligeables.



Sans ultrasons, les valeurs de  $k_L.a$  en absorption et désorption tendent vers les mêmes valeurs pour les fortes vitesses de rotation (*cf.* triangles sur la Figure III-10). Ce résultat est attendu, contrairement à la forte différence observée sous la vitesse critique d'auto-aspiration.

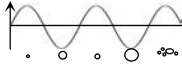
Il est intéressant de comparer l'énergie consommée pour dégazer un liquide avec des ultrasons ou avec une forte agitation. Deux expériences similaires ont été choisies, toutes deux ayant la même pression finale (0,35 bar relatif), l'une d'entre elles a été menée uniquement sous ultrasons ( $P_{US} = 62,6$  W), et l'autre uniquement sous agitation à 2000 tr/min (6,21 W). Le temps requis pour atteindre 0,3 bar a été mesuré pour chaque expérience : 12 s sous ultrasons, 25 s sous agitation. L'énergie nécessaire pour dégazer la même quantité de gaz est de 751 J sous ultrasons, et de 155 J sous agitation. Ainsi l'énergie consommée sous ultrasons est presque 5 fois supérieure à celle requise sous agitation, mais le temps nécessaire au dégazage de la même quantité de gaz est divisé par deux. Cette amélioration significative du temps de dégazage, ajoutée à une légère réduction de la « solubilité », explique le grand intérêt porté au dégazage par ultrasons, cependant, à pression atmosphérique, le dégazage n'est pas énergétiquement plus économique sous ultrasons que sous agitation, contrairement à ce que est annoncé dans la littérature [Kapustina, 1973].

### **III.2.5/ Conclusion**

Les effets des ultrasons sur la concentration en gaz dissous restent faibles (inférieurs à 12%) dans le domaine de pression exploré (1-10 bar), La pression atténue encore cet effet, ainsi à 10 bar la diminution de gaz dissous à l' « équilibre » est inférieure à 5%. Ce résultat est décevant pour le dégazage et au contraire encourageant dans l'optique de réactions gaz-liquide menées sous ultrasons. Dans le cadre de réactions gaz-liquide le transfert de matière sera favorisé par une concentration en gaz dissous le plus élevée possible.

Cet effet des ultrasons sur la concentration en gaz dissous résulte probablement d'une compétition entre le dégazage causé par la cavitation, et le regazage dû aux bulles d'autoaspiration.

Les résultats concernant le transfert de matière sont nettement plus significatifs. L'impact des ultrasons sur le transfert gaz-liquide est toujours très positif, et d'autant



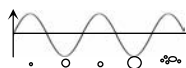
plus que l'agitation est faible. Il augmente avec la pression, et plus particulièrement en dessous de la vitesse d'autoaspiration. Le transfert gaz-liquide sous ultrasons n'est que légèrement influencé par la température.

Par contre la vitesse de l'agitation mécanique joue un rôle crucial et complexe, bien différent avec ou sans ultrasons.

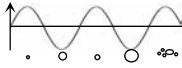
- *Sans ultrasons*, nous avons retrouvé le comportement attendu avec une forte augmentation du transfert au voisinage du seuil d'auto-aspiration. Par contre la différence entre l'absorption et la désorption, qui est beaucoup plus rapide en dessous de l'auto-aspiration, est difficile à interpréter et ne semble pas avoir été étudiée précédemment, puisque seul le cas d'auto-aspiration présente un intérêt concret.

- *Sous ultrasons*, le résultat le plus marquant et étonnant est certainement, en absorption, le rôle de la vitesse d'agitation, avec deux régimes (auto aspiration ou non) encore plus nets que sans ultrasons, alors qu'on observe de façon plus prévisible des valeurs de  $k_L \cdot a$  plus élevées et indépendantes de l'agitation en désorption. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'agiter une solution pour la dégazer sous ultrasons. C'est bien sûr en cinétique de dégazage que la performance des ultrasons est la plus intéressante.

Pour des réactions gaz-liquide, où l'absorption peut être le facteur limitant, en particulier pour des objectifs de sélectivité, l'utilisation des ultrasons pour intensifier le transfert de matière gaz-liquide est donc une alternative envisageable, quand l'agitation pose problème.



## **Chapitre IV Réaction liquide-liquide**



Ce chapitre présente les résultats portant sur la réaction liquide-liquide de saponification de l'acétate de n-amyle, réalisée à pression et température ambiantes. Ces essais visent à estimer l'effet des ultrasons sur le transfert de matière entre phases pour une réaction chimique diphasique sensible à la cinétique de transfert. Afin de pouvoir définir les conditions opératoires optimales et exploiter au mieux les résultats expérimentaux, il a fallu analyser les données bibliographiques sur cette réaction.

Les théories générales sur le transfert de matière avec et sans réaction chimique sont présentées plus en détail dans les traités généraux de Génie des Procédés, comme par exemple les ouvrages de références que sont ceux de Villermaux [1998] et Levenspiel [1998].

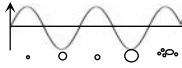
#### ***IV.1/ Rappel des équations de transfert de matière entre phases sans réaction chimique :***

##### ***Absorption gaz-liquide, Extraction liquide-liquide***

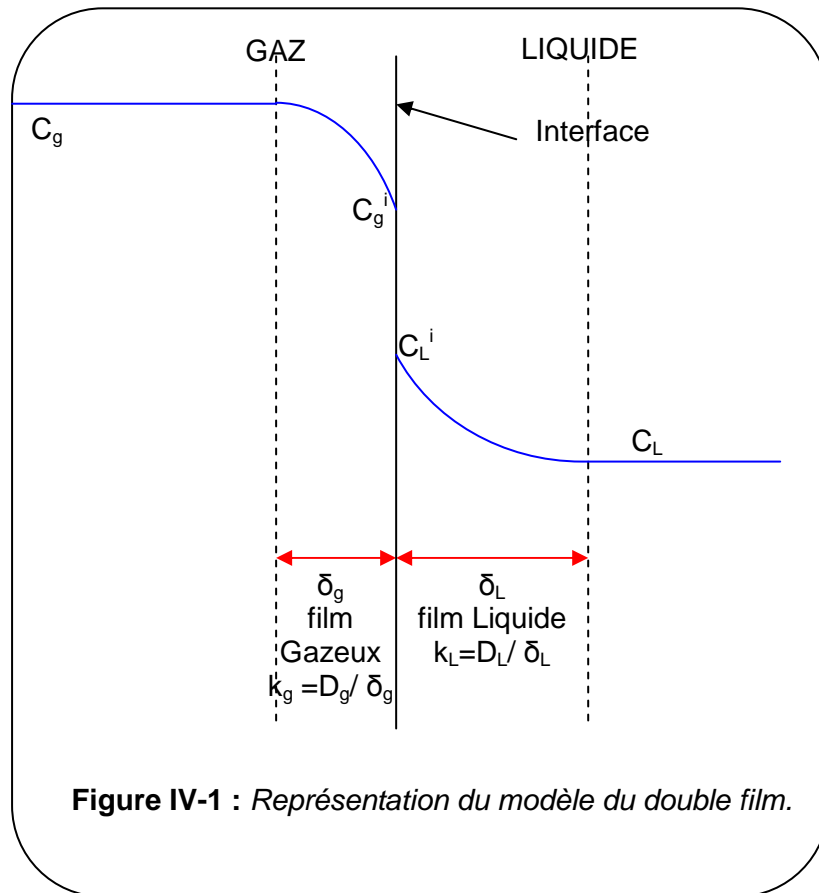
Le modèle du double film de Lewis et Whitman (1924) bien que très discutable physiquement est généralement conservé pour l'étude des réactions polyphasiques fluide-fluide. Dans les cas représentés sur la Figure IV-1 les notations font références au transfert gaz-liquide, cependant ce modèle est aussi valable pour décrire le transfert de matière entre deux phases liquides immiscibles, par exemple une phase aqueuse et une phase organique. Seules les notations sont à changer, ainsi que la relation décrivant l'équilibre thermodynamique à l'interface entre les deux phases par la relation d'équilibre entre deux phases liquides. Il est évident que le choix d'appeler une phase liquide dispersée ou continue est arbitraire et que les résultats ici présentés ne sont pas fonction de ce choix, les indices c et d sont interchangeables. Ici, ce choix a été fait en fonction des notations adoptées plus tard dans la partie expérimentale.

Ce modèle représente un système fixe avec films immobiles. Il existe de part et d'autre de l'interface un film gazeux d'épaisseur  $\delta_g$  et un film liquide d'épaisseur  $\delta_L$ , rigides, à travers lesquels le transport de soluté s'effectue uniquement par diffusion moléculaire. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- Le régime est permanent, les profils de concentrations sont donc établis.
- Les phases sont parfaitement agitées en dehors du film.
- Le transfert de matière dans les films est uniquement diffusionnel.



- L'interface est à l'équilibre thermodynamique.



Cependant les propriétés hydrodynamiques du système sont prises en compte dans l'épaisseur des deux films ( $\delta$  en m) qui dépend de la géométrie du réacteur, des propriétés physiques et de l'agitation. Le coefficient partiel de transfert de matière ( $k_i$  en m/s) de part et d'autre de l'interface est exprimé par le rapport entre le coefficient de diffusion du soluté ( $D$  en  $m^2/s$ ) dans la phase considérée et l'épaisseur du film ( $\delta$  en m) de la phase considérée :

$$k_g = D_g / \delta_g$$

$$k_L = D_L / \delta_L$$

À l'interface les constituants sont à l'équilibre. Dans le cas de transfert gaz liquide en appliquant la loi de Henry on obtient la relation entre pression partielle et concentration de part et d'autre de l'interface :

$$p^i = H' \cdot C_L^i$$

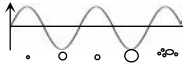
**Équation IV-1**

Dans le cas de transfert de matière liquide-liquide, l'équilibre à l'interface peut être représenté par un coefficient de partage liquide-liquide,  $m_j$  :

$$C_j^{di} = m_j C_j^{ci}$$

**Équation IV-2**





$$m_j = m_j^0 \exp\left(\frac{-Em_j}{T}\right)$$

Équation IV-3

Dans le cas d'une interface plane le flux spécifique d'absorption par unité de surface ( $F$  en  $\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ ) s'écrit alors :

$$F = k_L.(C_L^i - C_L) = k_g.(C_g - C_g^i)$$

Équation IV-4

$$F = k_L.(C^{ci} - C^c) = k_d.(C^d - C^{di})$$

Équation IV-5

L'Équation IV-4 fait référence au transfert gaz-liquide, l'Équation IV-5 au transfert liquide-liquide.

En raison de la difficulté qui peut être rencontrée pour mesurer la concentration à l'interface, le flux de transfert de matière peut s'exprimer en fonction des coefficients globaux de transfert de matière,  $K_g$  ou  $K_d$ , définis par la loi d'addition des résistances au transfert en série.

On observe deux cas extrêmes de l'expression de ces coefficients globaux :

- *Coefficient de partage ( $H$  ou  $m$ ) petit* : le gaz (ou le liquide dispersé) est très soluble dans la phase liquide (ou phase continue) à ce moment là  $K_g \sim k_g$  ou  $K_d \sim k_d$ . Ce qui signifie que la résistance est située côté gaz (liquide dispersé).
- *Coefficient de partage ( $H$  ou  $m$ ) grand* : le gaz (ou le liquide dispersé) est très peu soluble dans la phase liquide (ou phase continue) à ce moment là  $K_L \sim k_L$  ce qui signifie que la résistance est située côté liquide (liquide continu), ce qui est aussi le cas d'une phase pure (gaz pur ou liquide pur). La résistance au transfert de matière est alors située du côté de la phase liquide (continue).

En introduisant la notion de surface spécifique d'échange plus communément appelée aire interfaciale  $a$  en  $\text{m}^2/\text{m}^3$ , définie par le rapport surface de l'interface sur volume du milieu biphasique :

$$a = \frac{S}{V}$$

Équation IV-6

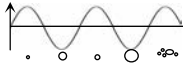
Le flux de transfert de matière  $\Phi$  en  $\text{mol/s}$  s'écrit :

$$\Phi = k_L.S.(C_L^i - C_L) = k_L.a.V.(C_L^i - C_L)$$

Équation IV-7

### Discussion :

Ce modèle ne correspond pas à la réalité. On ne peut imaginer des films immobiles de part et d'autre de l'interface. En réalité, l'interface est renouvelée de



manière aléatoire par des « paquets » de fluide provenant du sein du liquide. Ceux-ci se chargent ou se déchargent par diffusion en régime transitoire au contact de l'interface.

C'est la théorie de la pénétration de Higbie (1935), qui suppose le temps de contact  $t_c$  entre un paquet de fluide et l'interface fixe pour tous les éléments. Danckwerts (1951) suppose une répartition du temps de contact selon une distribution exponentielle.

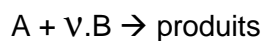
Dans ces modèles de pénétration (Higbie ou Danckwerts) le coefficient de transfert de matière est proportionnel à la racine carrée du coefficient de diffusion, ce qui est confirmé par l'expérience.

Bien que les modèles de pénétration soient plus proches de la réalité, le modèle du double film, pour sa facilité d'utilisation et parce qu'il conduit à des résultats similaires dans le calcul avec réaction chimique (dans la majorité des cas et dans les configurations les plus simples), demeure le plus couramment utilisé.

## **IV.2/ Les réactions Liquide-Liquide:**

### **Couplage Absorption ou Extraction et réaction chimique**

La théorie développée ci-dessous est valable pour toute réaction Gaz-Liquide ou Liquide-Liquide, ayant une stœchiométrie du type :



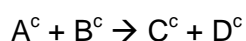
et une cinétique de la forme :

$$r = k.C_A^n.C_B^m$$

**Équation IV-8**

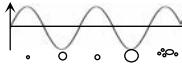
Cependant, afin de nous rapprocher de la réaction étudiée, nous nous limiterons ici aux réactions liquide-liquide, de cinétique du second ordre (ordre partiel 1 par rapport à chaque réactif), et de stœchiométrie 1 par rapport à chaque réactif. Nous supposerons aussi que la réaction n'a lieu que dans la phase aqueuse continue où la majorité de la résistance au transfert de matière est située : nous ne considérerons donc que le film aqueux.

La réaction s'écrit :

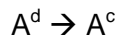


**Équation IV-9**

(l'exposant c fait référence à la phase continue et d à la phase dispersée).



A est principalement en phase dispersée, B est insoluble dans la phase dispersée, et A, après changement de phase, diffuse dans la phase continue pour y réagir avec B.



La cinétique de cette réaction peut s'utiliser en tout point, avec les concentrations locales de la phase liquide continue :

$$r = k.C_A^c.C_B^c \quad \text{Équation IV-10}$$

La mise en forme adimensionnelle du système d'équations traduisant diffusion et réaction couplées fait apparaître un nombre adimensionnel appelé critère ou nombre de Hatta. Ce critère permet de comparer les potentialités de la cinétique chimique et du transfert de matière. Dans le cas de la réaction étudiée ici, ce nombre adimensionnel s'écrit :

$$Ha = \frac{\sqrt{k.D_A.C_B}}{k_L^A} \quad \text{Équation IV-11}$$

Selon la valeur du nombre de Hatta, on définit différents régimes. Nous rappellerons rapidement les divers régimes et examinerons plus particulièrement les Régimes I et II, rencontrés dans cette étude.

- Régime I :  $Ha < 0,02$  ; réaction très lente :

La réaction se fait au sein du liquide continu, pas de réaction dans le film. Le flux de consommation de A par la réaction est beaucoup plus lent que le flux diffusionnel de A. Il n'y a pas de gradients de concentration :  $C_B^c = \text{constante}$  et  $C_A^c \sim C_A^{ci}$ .

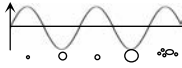
Le transfert est rapide par rapport à la consommation par la réaction, et n'est donc pas limitant. Le flux de consommation de A ( $\Phi_A$  en mol/s) s'écrit en fonction de la vitesse de réaction :

$$\Phi_A = k.C_A^c.C_B^c.V_c \quad \text{Équation IV-12}$$

- *Ce régime réunit les conditions nécessaires pour mesurer les cinétiques de réactions chimiques en réacteur fermé ou ouvert.*

- Régime II :  $0,02 < Ha < 0,3$  ; réaction lente :

La réaction de A dans le film est négligeable, la réaction a lieu au sein du liquide continu, mais cette fois-ci le transfert de A dans le film liquide ne se fait plus à gradient



de concentration négligeable, et même quand le nombre de Hatta tend vers 0,3 la concentration de A dans la masse liquide devient très faible par rapport à l'interface. ( $C_A^C \sim 0$ ). Dans le cas général,  $0,02 < Ha < 0,3$ , le flux est proportionnel à  $(C_A^{ci} - C_A^C)$ . Cependant remonter à la valeur de  $C_A^C$  pour des nombre de Hatta intermédiaires est complexe et dans la pratique on prend souvent  $C_A^C = 0$  pour tout l'intervalle  $0,02 < Ha < 0,3$ , ce qui se traduit par une discontinuité irréaliste. Certains auteurs ne mentionnent même pas cette hypothèse simplificatrice [Villermaux, 1998].

Le flux de consommation de A ( $\Phi_A$  en mol/s) s'écrit alors :

$$\Phi_A = k_L \cdot a \cdot C_A^{ci} \cdot V_C$$

**Équation IV-13**

- *Ce résultat discutable permet d'estimer  $k_L \cdot a$  par mesure du flux d'absorption en présence de réaction chimique.*

- Régime III :  $0,3 < Ha < 3$  ; réaction modérément rapide :

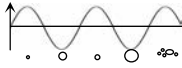
Une fraction non négligeable de A réagit dans le film, le reste réagissant au sein du liquide ( $C_A^C \sim 0$ ). A partir de ce régime il est nécessaire d'introduire la notion de facteur d'accélération  $E_a$  qui est désormais supérieur à 1. Ce facteur est défini par le rapport à l'interface des flux de transfert de A avec et sans réaction. La réaction joue alors un rôle de pompage qui augmente la force motrice réelle du transfert. Les productions de C et D dans le film aqueux et dans la masse aqueuse sont comparables.

- *L'expression analytique obtenue permet alors d'obtenir simultanément le coefficient de transfert de matière liquide-liquide et l'aire interfaciale.*

- Régimes IV, V, VI :  $Ha > 3$ , réaction rapide :

La réaction est tellement rapide qu'elle a totalement lieu dans le film liquide. Si la réaction est suffisamment rapide (*Régimes V, VI*), ces conditions impliquent un fort gradient de concentration pour A et B dans le film. La réaction a lieu dans une zone très étroite appelée « plan de réaction » où A et B se « détruisent » mutuellement. Les conditions obtenues en fonction de la cinétique de la réaction peuvent mener jusqu'à une réaction de surface (*Régime VI*), où le transfert de matière côté phase dispersée devient limitant.

- Régime IV : conditions de mesure de  $a$ .
- Régime V : conditions de mesure de  $k_L$  et de  $k_L \cdot a$ .
- Régime VI : conditions de mesure des coefficients partiels de transfert de matière côté phase dispersée  $k_d$ .



Sharma et Nanda [1968], puis Alwan *et al.* [1983], ont étudié des réactions liquide-liquide lentes caractérisées par les régimes I et II. Afin de résoudre le problème posé par la discontinuité de concentration évoquée plus haut Sharma et Nanda [1968] proposent l'équation de vitesse suivante :

$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{m_A k_d a} + \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k C_B}} \frac{C_A^d}{m_A} \quad \text{Équation IV-14}$$

Cette équation se base sur la théorie du double film, en considérant que la réaction chimique et les deux résistances au transfert s'associent comme des résistances en série. Les trois résistances successives qui apparaissent au dénominateur sont : le transfert coté phase dispersée, le transfert coté phase continue et la réaction dans la masse liquide.

Cette équation permet de préciser les limites entre les *Régimes I et II*. Ces auteurs proposent les conditions suivantes :

- Régime I, réaction très lente :

$$k_L a \gg k C_B$$

Équation IV-15

- Régime II, réaction lente :

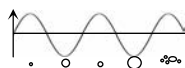
$$k_L a \ll k C_B$$

$$k_L \gg \sqrt{k D_A C_B}$$

ce dernier critère étant proche de la condition classique sur le nombre de Hatta.

Pour les cas intermédiaires entre les *Régimes I et II*, quand le transfert coté phase dispersée n'est pas limitant, Sharma et Nanda [1968] utilisent un coefficient de transfert de matière avec réaction,  $k_{LR}$ , qui fait intervenir le terme de réaction et le terme de transfert associés en série :

$$\frac{1}{k_{LR} a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k C_B} \quad \text{Équation IV-16}$$



Dans ce cas de non limitation coté phase dispersée, l'Équation IV-14 devient

$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_L \cdot a} + \frac{1}{k \cdot C_B}} \cdot C_A^{ci} = k_{LR} \cdot a \cdot C_A^{ci}$$

**Équation IV-17**

L'hypothèse implicite de ce modèle est que la concentration est uniforme dans tout le liquide, et donc qu'on peut, négliger la surconsommation dans le film dont la concentration évolue de  $C_A^{ci}$  à  $C_A^c$ . Cette hypothèse est d'autant plus correcte que le volume de film est faible devant la masse de phase réactionnelle (ce qui est généralement très bien vérifié) et que l'écart de concentration  $C_A^{ci} - C_A^c$  est faible.

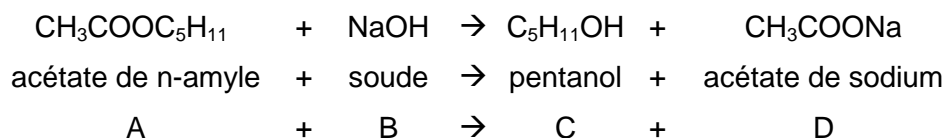
### IV.3/ Saponification de l'acétate de n-amyle

#### IV.3.1/ Théorie

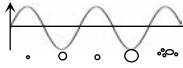
La réaction étudiée dans ce travail est la saponification de l'acétate de n-amyle, car cette réaction a été étudiée dans le laboratoire [Issanchou, 2002] et que sa cinétique et ses paramètres physico-chimiques sont donc connus.

De plus, cette réaction est facile de mise en œuvre, avec une méthode analytique simple pour son suivi.

C'est une réaction liquide-liquide, irréversible de second ordre :

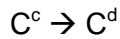
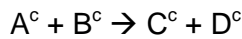
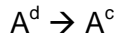


La faible solubilité de l'ester dans l'eau implique que deux phases sont en présence: une phase organique dispersée et une phase aqueuse continue. La soude n'est pas soluble en phase organique, et la réaction se déroule donc uniquement dans la phase aqueuse, après transfert de l'ester de la phase organique vers cette phase aqueuse. L'alcool formé en phase aqueuse est légèrement soluble dans la phase dispersée (ester).



Pour simplifier les notations on appellera respectivement l'ester, la soude, l'alcool et le sel d'acide acétique (acétate de sodium) par les lettres en indice A, B, C et D; l'exposant  $d$  fera référence à la phase organique dispersée, l'exposant  $c$  à la phase aqueuse continue et l'exposant  $i$  à l'interface *liquide-liquide*.

La réaction de saponification de l'acétate de n-amyle peut donc être schématisée par les trois équations suivantes :



La répartition de A et C entre les phases suit l'équation de partage décrite par l'Équation IV-2.

La réaction chimique est lente, caractérisée par les *Régimes I ou II*. Donc, conformément aux observations rapportées précédemment, l'ester diffuse dans le film aqueux, et la réaction dans le film peut être négligée devant la réaction dans la masse de la phase aqueuse continue, considérée comme uniforme.

Rappelons l'équation proposée par Sharma et Nanda [1968] pour la vitesse globale des *Régimes I et II* en fonction des différentes résistances au transfert :

$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{m_A \cdot k_d \cdot a} + \frac{1}{k_L \cdot a} + \frac{1}{k \cdot C_B}} \frac{C_A^d}{m_A} \quad \text{Équation IV-14}$$

Le pentanol n'étant que peu soluble dans l'ester, on pourra supposer en première approximation que l'ester est pur dans sa phase et donc que la résistance au transfert côté ester sera négligée, cette approximation n'est vraie qu'à  $t=0$ . L'Équation IV-14 devient alors :

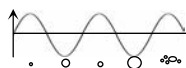
$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\left( \frac{1}{k_L \cdot a} + \frac{1}{k \cdot C_B} \right)} \frac{C_A^d}{m_A} \quad \text{Équation IV-18}$$

De plus si on fait l'hypothèse que A est pur dans sa phase alors :

$$C_A^d = C_A^{di} = m_A \cdot C_A^{ci}$$

Cette hypothèse reste raisonnable tant que C (faiblement soluble dans A) reste peu concentré, c'est-à-dire tant que le taux de conversion est faible, ce qui correspond aux premiers instants de la réaction.

Si on exprime  $C_A^d$  en fonction de  $C_A^{ci}$  dans l'Équation IV-18 on retrouve l'expression de l'Équation IV-17. Donc, dans les premiers instants ( $C_B^0 > C_B > C_{Bf} = 0,65 \cdot C_B^0$ ) l'expression de la cinétique de l'ester obéit à l'Équation IV-17 :



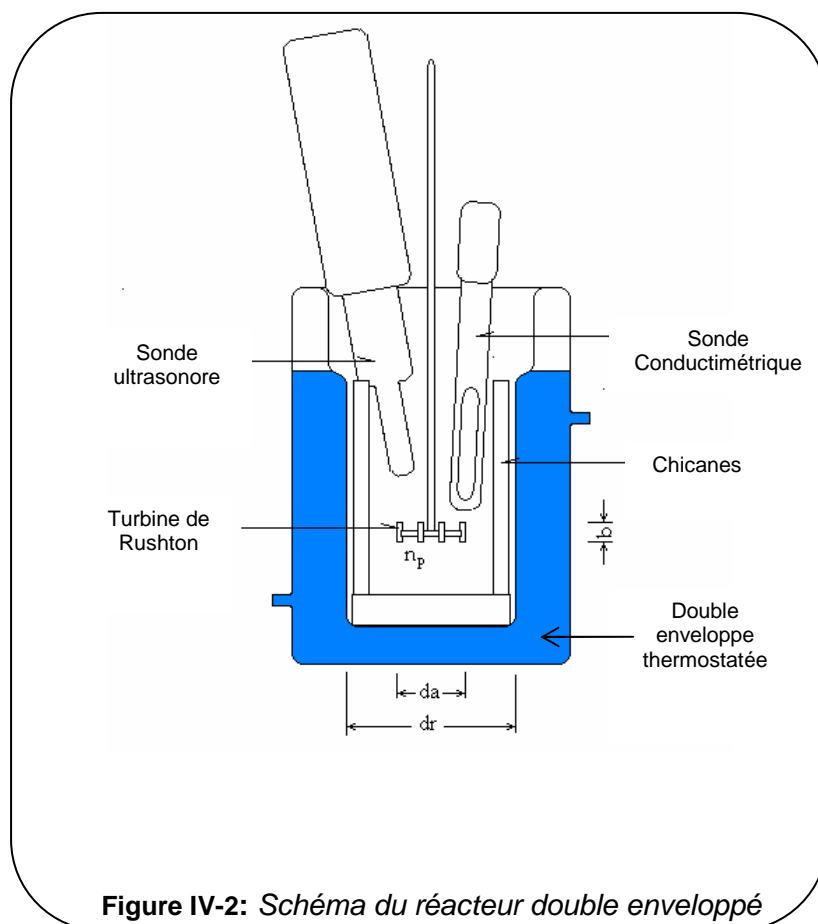
$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_L \cdot a} + \frac{1}{k \cdot C_B}} \cdot C_A^{ci} = k_{LR} \cdot a \cdot C_A^{ci}$$

Avec un coefficient apparent de transfert de matière ( $k_{LR}$ ) qui est l'association d'un terme de transfert de matière et d'un terme de cinétique chimique.

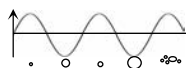
### IV.3.2/ Dispositif expérimental

Le réacteur (Figure IV-2) est en verre et une double enveloppe permet, grâce à un bain thermostaté, de réguler la température à  $\pm 1K$  près.

La sonde ultrasonore Sonics&Materials CV17 (13 mm de diamètre) émet des ultrasons à 20 kHz, et est refroidie grâce à une circulation d'air comprimé, afin d'éviter une altération de son rendement ou une détérioration des transducteurs lors d'utilisations prolongées.







L'agitation est assurée par le biais d'une turbine de Rushton dont les caractéristiques sont reportées dans le Tableau IV-1.

|                           |    |
|---------------------------|----|
| <b>dr (mm)</b>            | 60 |
| <b>d<sub>a</sub> (mm)</b> | 30 |
| <b>b (mm)</b>             | 6  |
| <b>n</b>                  | 6  |

**Tableau IV-1 : Caractéristiques du mobile d'agitation.**

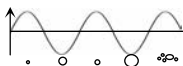
Sur la Figure IV-1 ne sont pas représentés :

- le générateur d'ultrasons, doté d'un variateur de puissance, ainsi que le wattmètre et le tuyau d'air comprimé refroidissant la sonde.
- le moteur d'agitation Bioblock Scientific 94349, réglable de 60 à 700 tr/min.
- le boîtier de réglage et de lecture du conductimètre, WTW LF538 (équipé de la sonde WTW tetracon325 représentée sur la Figure IV-1).
- le bain thermostaté. Ce bain thermostaté est composé d'un bac rempli de fluide caloporteur (ici l'eau), de la chauffe et de la circulation dans la double enveloppe qui sont réalisées par un thermostat JULABO P/3 (25/100°C) ; le froid est produit par un cryostat Huber TC40E (-40/+100°C), amené par un thermoplongeur (fluide caloporteur : R290).

Comme dans le Chapitre II, une étude de la puissance dissipée par les ultrasons a été effectuée par la méthode calorimétrique et par calcul pour l'agitation mécanique.

La turbine tourne toujours à 350 tr/min, ce qui conduit à une énergie dissipée quasiment négligeable de l'ordre de 0,05W.

Le générateur est équipé d'un variateur de puissance comportant des graduations de 1 à 6. L'étude calorimétrique a montré que chaque graduation correspondait à une augmentation de puissance dissipée d'environ 10 W. Les résultats de l'étude calorimétrique sont présentés dans le Tableau IV-2.



| Position | $P_{US}$ (W) |
|----------|--------------|
| 0        | 0            |
| 1        | 8            |
| 2        | 18           |
| 4        | 38           |
| 6        | 67           |

**Tableau IV-2 : Puissance ultrasonore dissipée**  
en fonction de la position du variateur.

On notera l'énorme écart entre puissances dissipées par l'agitation mécanique et par les ultrasons.

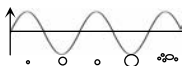
### IV.3.3/ Protocole expérimental

Tout d'abord un volume d'eau  $V_{\text{eau}}$  et une masse d'ester  $m_{\text{ester}}$  sont introduits dans le réacteur. Le moteur d'agitation ainsi que le générateur d'ultrasons sont mis en route. Quand l'équilibre thermique est atteint ( $\approx 15$  min), un volume de soude concentrée  $V_{\text{soude}}$  est ajouté, ce qui détermine l'instant initial de la réaction ( $t=0$ ). La soude est ainsi quasi instantanément diluée jusqu'à la concentration initiale choisie et on suit ensuite l'évolution de la réaction par relevés, à intervalles réguliers, de la conductivité du milieu réactionnel. Comme on le verra dans le paragraphe suivant, la conductivité est proportionnelle à la concentration en soude.

Le Tableau IV-3 présente les quantités utilisées pendant les essais :

|  | Essais Parties 1 et 2 | Essais Partie 3 |
|--|-----------------------|-----------------|
| $V_{\text{eau}}$ (mL)                    | 200                   | 122             |
| $m_{\text{ester}}$ (g)                   | 11,11                 | 52,2            |
| $V_{\text{soude}}$ (mL)                  | 50                    | 80              |
| $C_{\text{soude}}$ (mol/m <sup>3</sup> ) | 1500                  | 4475            |

**Tableau IV-3: Quantités de réactifs utilisées.**



▪ Préparation de la solution de soude

L'hydroxyde de sodium est disponible sous forme solide. Pour préparer la solution de soude concentrée, la quantité désirée est pesée puis dissoute dans de l'eau distillée dans une fiole jaugée à l'aide d'un agitateur magnétique. Il faut refroidir la solution pendant la dissolution, qui est fortement exothermique.

Comme la soude solide se carbonate spontanément avec le dioxyde de carbone contenu dans l'air, il est impossible de connaître la pureté exacte des pastilles de soude. Les solutions de soude ont donc été titrées par dosage à l'acide oxalique, avec de la phénolphthaléine comme indicateur coloré.

#### IV.3.4/ Méthodes Analytiques

Dans ces essais, on a suivi l'évolution de la soude en phase aqueuse continue par conductimétrie. Le principe et la mise en œuvre de cette méthode sont détaillés ci-dessous.

Afin d'obtenir des informations complémentaires, des échantillons ont été analysés par CPG (Chromatographie en Phase Gazeuse).

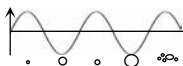
##### IV.3.4.1/ La conductimétrie

La conductimétrie est une technique d'analyse qui repose sur le pouvoir conducteur des solutions ioniques (électrolytes). Le conductimètre mesure la conductance d'une portion de solution électrolytique située entre deux électrodes aux bornes desquelles on applique une tension alternative. On mesure  $\gamma$ , la conductivité d'une solution en  $\mu\text{S}$ , qui est l'inverse de la résistivité.

Dans le système réactionnel étudié, les espèces ioniques présentes sont la soude, B, et l'acétate de sodium, D. En désignant respectivement par  $\Lambda_B$  et  $\Lambda_D$  les conductivités équivalentes de la soude B et de l'acétate de sodium D à la température et à la concentration de l'expérience et en considérant qu'à la fin la soude a totalement disparu (l'ester est en excès), lorsque la température et la force ionique sont maintenues constantes durant la réaction on peut exprimer  $\gamma$  en fonction des concentrations:

$$\gamma = (C_B \Lambda_B + C_D \Lambda_D) \cdot 10^{-3}$$

**Équation IV-19**



Soit  $C_B^0$  la concentration initiale de soude et  $C_B$  la concentration à l'instant  $t$  de la mesure. A volume constant la stoechiométrie permet d'écrire:

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = C_B^0 - C_B \quad \text{Équation IV-20}$$

D'où l'expression de  $\gamma$ :

$$\gamma = \{ C_B \Lambda_B + (C_B^0 - C_B) \Lambda_D \} \cdot 10^{-3} \quad \text{Équation IV-21}$$

Les conductivités initiale  $\gamma^0$  et finale  $\gamma^\infty$  s'expriment simplement car elles ne dépendent que de la concentration d'une espèce, B ou D :

$$\gamma^0 = C_B^0 \cdot \Lambda_B \cdot 10^{-3} \quad \text{Équation IV-22}$$

$$\gamma^\infty = C_D^\infty \cdot \Lambda_D \cdot 10^{-3} = C_B^0 \cdot \Lambda_D \cdot 10^{-3} \quad \text{Équation IV-23}$$

La connaissance de  $C_B^0$  et la mesure de la conductivité initiale  $\gamma^0$ , finale  $\gamma^\infty$  et de la valeur instantanée de  $\gamma$  permettent de calculer  $C_B$  par la relation :

$$C_B = C_B^0 \frac{\gamma - \gamma^\infty}{\gamma^0 - \gamma^\infty} \quad \text{Équation IV-24}$$

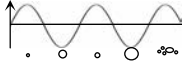
La sonde conductimétrique est directement plongée dans le réacteur. Le relevé fréquent des valeurs de conductimétrie permet un suivi quasi continu de la concentration en soude. Un soin particulier sera apporté pour les mesures des conductivités initiale  $\gamma^0$ , et finale  $\gamma^\infty$ .

On notera que cette technique requiert un excès d'acétate afin de consommer toute la soude introduite.

#### IV.3.4.2/ La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)

Le chromatographe phase gazeuse utilisé est un Tace GC (Thermo Finnigan) équipé d'une colonne Nukol (fused silica Capillary column 30 m x 0,32 mm X 1  $\mu\text{m}$ ) et d'un détecteur FID (à ionisation de flamme).

Aucune méthode quantitative n'a été développée. L'observation des chromatogrammes bruts a permis de confirmer l'apparition du pentanol et l'excès d'ester.



### IV.3.5/ Choix des conditions expérimentales

Afin de pouvoir étudier l'effet des ultrasons sur la réaction, il a été nécessaire de mener quelques expériences préliminaires et de faire quelques calculs pour déterminer les conditions opératoires optimales : température, vitesse d'agitation, concentration de soude initiale.

La littérature (*cf. Chapitre I*) nous permet de dire que dans le cas des réactions liquide-liquide, les ultrasons agissent principalement sur le transfert de matière, notamment grâce à la cavitation qui fractionne les gouttes de phase dispersée, ce qui augmente la finesse de l'émulsion et donc l'aire interfaciale. On recherchera donc des conditions de réaction où la vitesse apparente de réaction est sensible au transfert de matière : régime II ou supérieur.

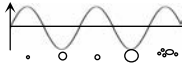
Le critère utilisé pour vérifier cela est le nombre adimensionnel de Hatta (*cf. paragraphe IV.2*). Ce critère est le rapport du flux maximal de consommation du constituant A par la réaction (lorsque la résistance au transfert est négligeable), au flux maximal transférable par le film par simple diffusion (sans réaction):

$$Ha = \frac{\sqrt{k D_A C_B}}{k_L^A} \quad \text{Équation IV-11}$$

Afin d'obtenir les données nécessaires au calcul du nombre de Hatta, le coefficient de transfert de matière (Équation IV-25) a été obtenu par la corrélation développée par [Alwan, 1983] à partir de l'analogie entre transfert de chaleur et de matière. Le coefficient de diffusion de j en phase aqueuse (Équation IV-26) a été calculé grâce à la corrélation de [Wilke et Chang, 1955].

$$k_L^j = 0,9 \frac{D_j}{d_r} \left( \frac{N d_a^2}{\eta} \right)^{2/3} \left( \frac{\eta}{D_j} \right)^{1/3} \left( \frac{d_a}{d_r} \right)^{-0,3} \left( \frac{b}{d_r} \right)^{0,45} n^{0,2} \left( \frac{L}{d_r} \right)^{-0,6} \quad \text{Équation IV-25}$$

$$D_{jeau} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\phi_{eau} M_{eau})^{1/2} T}{\eta_{eau} \nu_j^{0,6}} \quad \text{Équation IV-26}$$



Les paramètres physicochimiques du système sont issus de la thèse de [Issanchou, 2002] : cinétique chimique (loi d'Arrhenius, Équation IV-27), coefficients de partage de l'ester (A) et du pentanol (C) et volumes molaires de l'ester et du pentanol.

- Loi de vitesse :  $r = k \cdot C_A C_B$

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{T}\right) \quad \text{Équation IV-27}$$

$$A = 22\,532 \text{ m}^3/(\text{mol.s})$$

$$E = E_a / R = 5\,790 \text{ K}$$

- Coefficients de partage :

$$C_j^d = m_j C_j^c \quad \text{Équation IV-28}$$

$$m_j = m_j^0 \exp\left(\frac{-Em_j}{T}\right) \quad \text{Équation IV-29}$$

$$m_A^0 = 13\,418$$

$$m_C^0 = 34\,711$$

$$E_{mA} = 957 \text{ K}$$

$$E_{mC} = 2\,225 \text{ K}$$

- Volumes molaires:

$$V_A = 149,64 \text{ mL/mol}$$

$$V_C = 108,24 \text{ mL/mol}$$

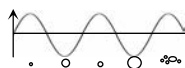
La concentration de A en phase organique est calculée en supposant A pur dans sa phase; puis sa concentration à l'interface, côté phase aqueuse, est déterminée par l'équation d'équilibre :

$$C_A^{di0} = 1/V_A = 6\,682 \text{ mol/m}^3$$

$$C_A^{ci0} = C_A^{di0}/m_A$$

La réaction étudiée étant lente, nous chercherons à opérer en régime II, où la vitesse apparente est sensible au transfert de matière et qui permettra ainsi d'observer l'effet des ultrasons sur le coefficient global de transfert de matière  $k_{L,a}$ .

Pour ce faire le nombre de Hatta doit être compris entre 0,02 et 0,3. De plus, il ne faut pas qu'il soit trop proche de la borne inférieure, car l'application des ultrasons,



augmentant le transfert de matière, pourrait faire passer le système en *Régime I*, régime où la vitesse globale de réaction est contrôlée par la cinétique chimique, et donc inadéquat pour estimer le transfert de matière.

Dans un premier temps, les conditions de l'étude de Issanchou *et al.* [2003] ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $N=240$  tr/min,  $C_B=120$  mol/m<sup>3</sup>) ont été testées. Mais le calcul du nombre de Hatta donne une valeur proche de la borne inférieure de l'intervalle (0,02) ; il a donc fallu changer les conditions opératoires pour que le nombre de Hatta augmente.

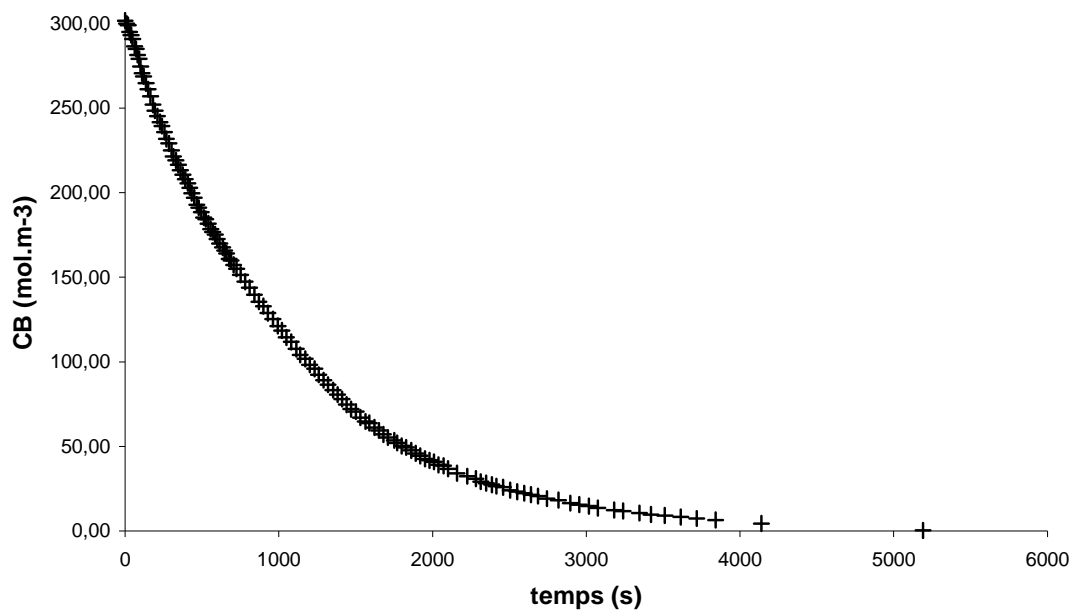
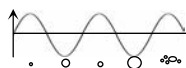
Après divers essais, en ajustant vitesse d'agitation, température et concentration initiale de soude, les conditions qui ont permis de s'approcher au mieux de la valeur du nombre de Hatta souhaitée (0,3) ont été obtenues (Tableau IV-4).

|                               |          |
|-------------------------------|----------|
| N (tr/min)                    | 350      |
| $C_B^0$ (mol/m <sup>3</sup> ) | 300      |
| T (°C)                        | 36 et 45 |

**Tableau IV-4:** Conditions expérimentales choisies.

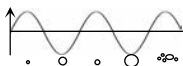
Dans le paragraphe suivant le **Tableau IV-6** comporte les valeurs estimées du nombre de Hatta sans ultrasons pour les trois séries d'expériences, avec le détail des calculs dans le cas où  $T = 36^{\circ}\text{C}$  (calculs de  $D_A$ ,  $m_A$ ,  $C_A^i$ ,  $k_{LA}$ ,  $k$ ). On observe qu'il est impossible d'obtenir pour tous les cas un Ha proche de 0,3 à cause des deux contraintes suivantes : température pas trop élevée afin d'avoir une cavitation efficace et nécessité d'un excès d'ester pour la conductimétrie. Les conditions proposées semblent celles qui respectent au mieux ces différentes contraintes.

Ces conditions opératoires ont conduit au profil de concentration en soude-type suivant (*cf. Figure IV-3*).



**Figure IV-3:** *Évolution de la concentration de soude, sans US dans les conditions choisies (cf. Tableau IV-4)*





## IV.4/ Résultats

### IV.4.1/ Présentation des résultats : courbes $C_B(t)$

Dans un premier temps, une étude a été réalisée à 36°C avec différentes puissances ultrasonores (Partie1).

Dans un deuxième temps, afin d'examiner l'influence de la température, des expériences ont été faites à 45°C (Partie 2).

Enfin (Partie 3), l'influence de la fraction volumique en ester a été étudiée, en gardant le rapport molaire  $n^\circ_{\text{ester}}/n^\circ_{\text{soude}}$  constant.

Les quantités de réactifs mises en jeu et les conditions opératoires des trois séries d'expériences sont énumérées dans le Tableau IV-5.

|  | Partie 1 et 2 | Partie 3 |
|--|---------------|----------|
| $V_{\text{eau}} \text{ (mL)}$                    | 200           | 122      |
| $m_{\text{ester}} \text{ (g)}$                   | 11,11         | 52,2     |
| $V_{\text{soude}} \text{ (mL)}$                  | 50            | 80       |
| $C_{\text{soude conc}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$ | 1500          | 4475     |

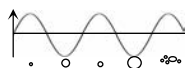
**Tableau 5 a :** Quantités de réactifs mises en jeu.

|                                  | Partie 1 | Partie 2 | Partie 3 |
|----------------------------------|----------|----------|----------|
| $C_B^0 \text{ (mol/m}^3\text{)}$ | 301,8    | 303,4    | 1772     |
| $N \text{ (tr/min)}$             | 350      | 350      | 350      |
| $T \text{ (}^\circ\text{C)}$     | 35,8     | 45,6     | 35,7     |
| $V_d/V_c$                        | 5,1%     | 5,1%     | 29,7%    |

**Tableau 5 b :** Conditions expérimentales.

**Tableau IV-5 (a et b) :** Conditions opératoires des essais.

Les valeurs de la constante cinétique de réaction  $k$ , du coefficient de diffusion  $D_A$ , du coefficient de transfert de matière  $k_L$  et le nombre de Hatta pour les essais faits sans ultrasons sont rappelés dans les Tableau IV-6.



| Application de la corrélation de Wilke et Chang |                       |
|---|-----------------------|
| <b>T (°C)</b>                                   | 36                    |
| <b>T (K)</b>                                    | 309,15                |
| <b><math>\eta</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>      | $7,184 \cdot 10^{-7}$ |
| <b><math>v_A</math> (mL/mol)</b>                | 149,64                |
| <b><math>D_A</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>       | $1,079 \cdot 10^{-9}$ |

**Tableau 6 a :** Calcul du coefficient de diffusion de l'acétate de n-amyle dans l'eau ( $D_A$ ).

| Application de la corrélation d'Alwan et col. |                       |
|---|-----------------------|
| <b>N (rad/s)</b>                              | 36,652                |
| <b><math>D_A</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>     | $1,079 \cdot 10^{-9}$ |
| <b><math>d_a</math> (m)</b>                   | 0,030                 |
| <b>b (m)</b>                                  | 0,006                 |
| <b><math>d_r</math> (m)</b>                   | 0,060                 |
| <b>L (m)</b>                                  | 0,088                 |
| <b>n (-)</b>                                  | 6                     |
| <b><math>\eta</math> (m<sup>2</sup>/s)</b>    | $7,184 \cdot 10^{-7}$ |
| <b><math>k_{LA}</math> (m/s)</b>              | $8,977 \cdot 10^{-5}$ |

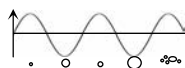
**Tableau 6 b :** Calcul du coefficient de transfert de matière de l'acétate de n-amyle dans l'eau ( $k_{LA}$ ).

| Application de la loi de partage |          |          |
|----------------------------------|----------|----------|
|                                  | <b>A</b> | <b>C</b> |
| <b><math>m_j^0</math> (-)</b>    | 13418    | 34711    |
| <b><math>Em_j</math> (K)</b>     | 957      | 2225     |
| <b>T (°C)</b>                    | 36       | 36       |
| <b><math>M_j</math> (-)</b>      | 607,14   | 25,98    |

**Tableau 6 c :** Calcul du coefficient de partage de l'acétate de n-amyle ( $m_A$ ).

| Application de la loi d'Arrhenius |                       |
|-----------------------------------|-----------------------|
| <b>A (m<sup>3</sup>/(mol.s))</b>  | 22532                 |
| <b>E (K)</b>                      | 5790                  |
| <b>T (°C)</b>                     | 36                    |
| <b>k (m<sup>3</sup>/(mol.s))</b>  | $1,656 \cdot 10^{-4}$ |

**Tableau 6 d :** Calcul de la constante cinétique (k).

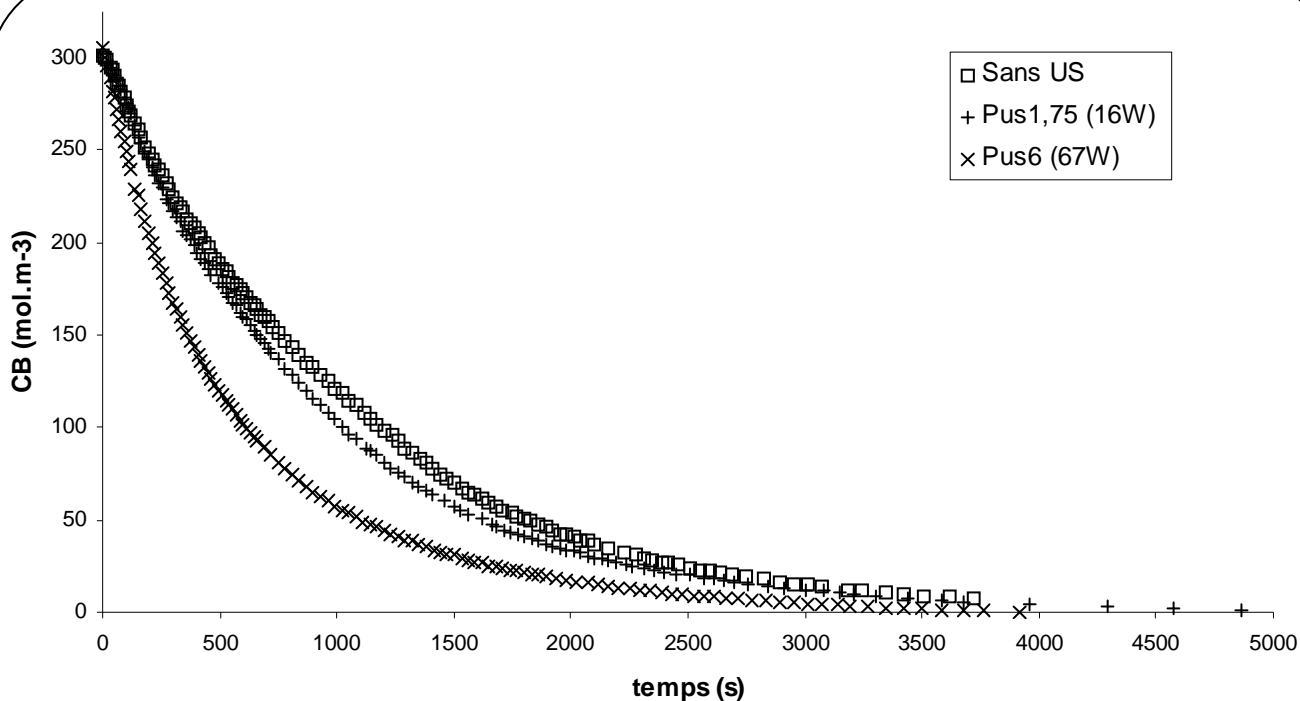


|                                   | Partie 1              | Partie 2              | Partie 3              |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $C_B^0$ (mol/m <sup>3</sup> )     | 301,8                 | 303,4                 | 1772                  |
| T (°C)                            | 35,8                  | 45,6                  | 35,7                  |
| $m_A$ (-)                         | 607,1                 | 666,4                 | 607,1                 |
| $C_A^{di0}$ (mol/m <sup>3</sup> ) | 6682                  | 6682                  | 6682                  |
| $C_A^{ci0}$ (mol/m <sup>3</sup> ) | 11,01                 | 10,03                 | 11,01                 |
| $D_A$ (m <sup>2</sup> /s)         | $1,07 \cdot 10^{-09}$ | $1,34 \cdot 10^{-09}$ | $1,07 \cdot 10^{-09}$ |
| $k_L$ (m/s)                       | $8,94 \cdot 10^{-05}$ | $1,10 \cdot 10^{-04}$ | $8,69 \cdot 10^{-05}$ |
| $k$ (m <sup>3</sup> /(mol.s))     | $1,64 \cdot 10^{-04}$ | $2,91 \cdot 10^{-04}$ | $1,64 \cdot 10^{-04}$ |
| Ha                                | 0,081                 | 0,099                 | 0,203                 |

**Tableau 6 e** : Paramètres opératoires des divers essais.

**Tableau IV-6 (a, b, c, d et e)** : Paramètres opératoires pour les divers essais et exemples de calculs de ces paramètres.

Les Figure IV-4 (partie 1), Figure IV-5 (partie 2) et Figure IV-6 (partie 3) présentent les évolutions de la concentration en soude au cours du temps avec et sans ultrasons.



**Figure IV-4** : Évolution de la concentration en soude à 35°C, 5% (Partie 1).

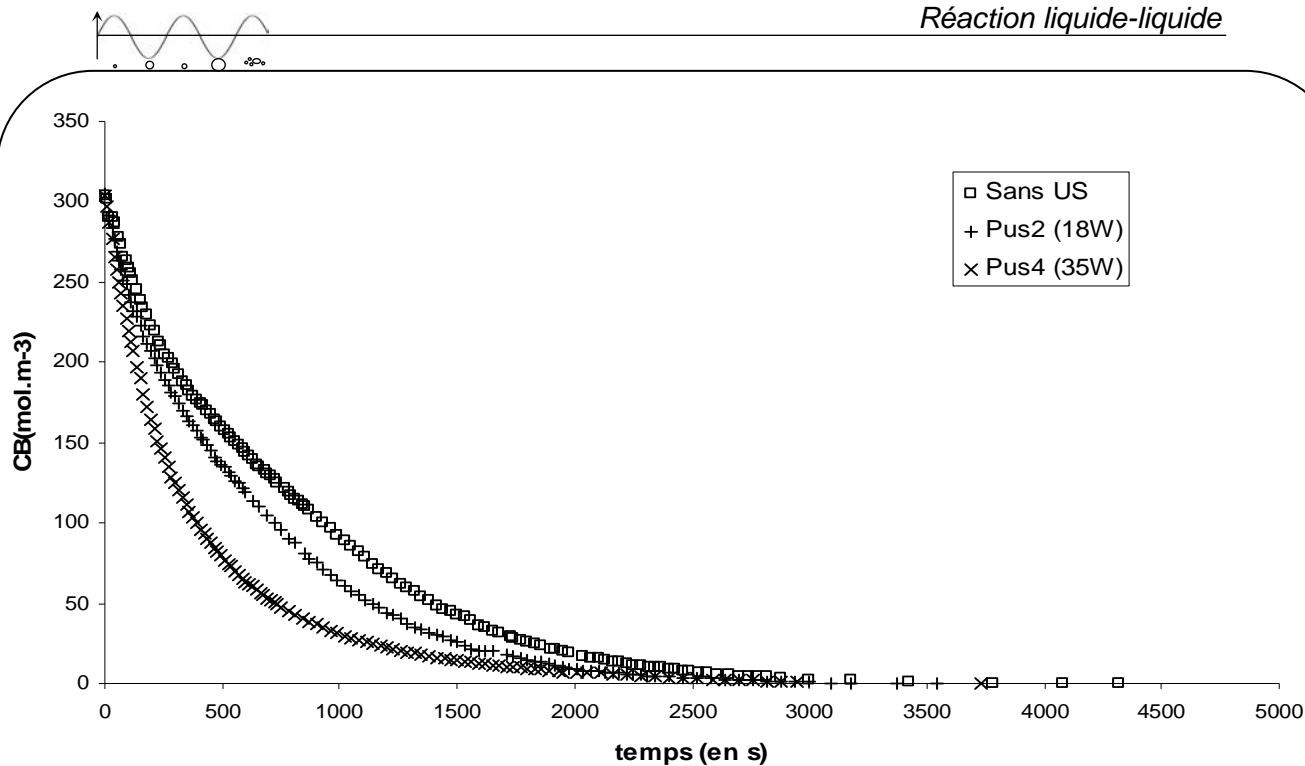


Figure IV-5 : Évolution de la concentration en soude à  $45^\circ\text{C}$ , 5% (Partie2).

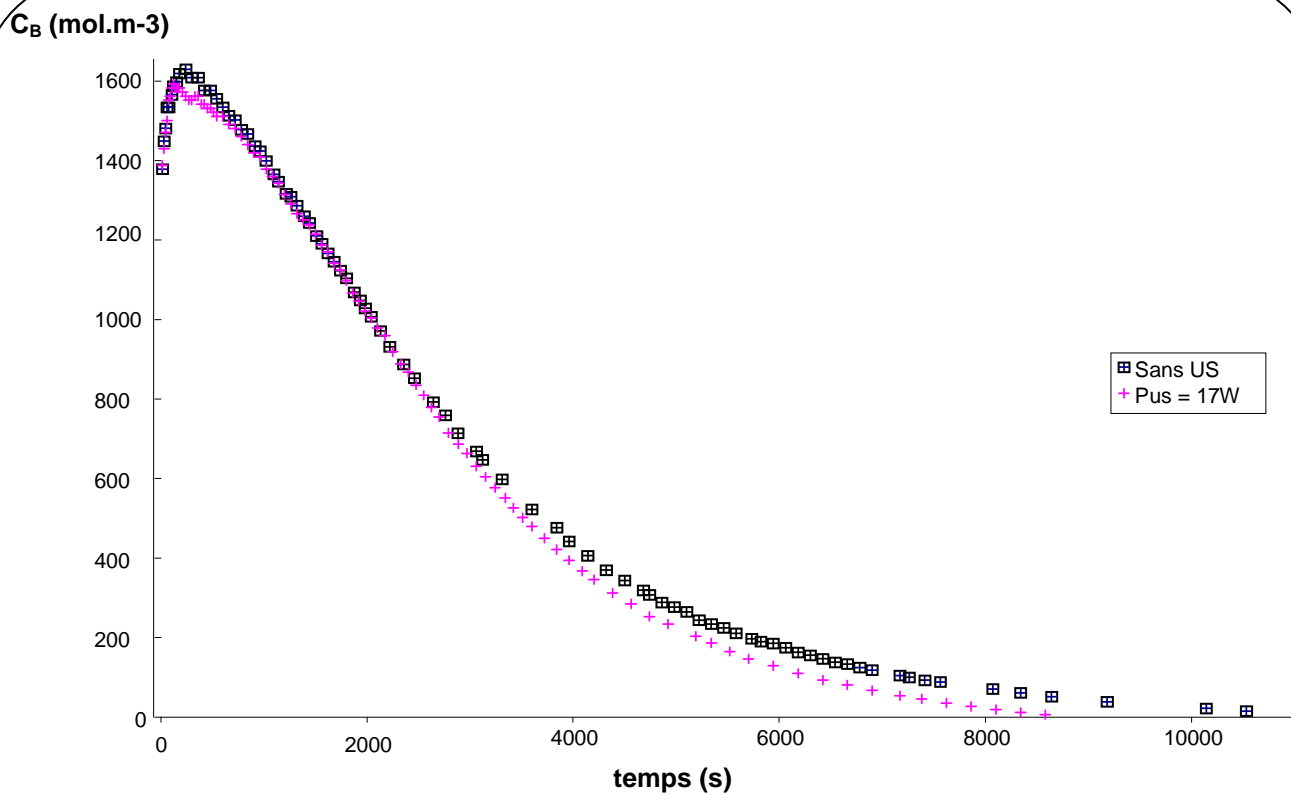
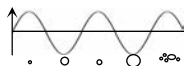


Figure IV-6 : Évolution de la concentration en soude à  $35^\circ\text{C}$ , 30% (Partie3).

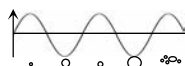


#### IV.4.2/ Observations préliminaires

Sur les Figure IV-4 (partie 1), Figure IV-5 (partie 2) et Figure IV-6 (partie 3), il apparaît clairement que la vitesse de réaction apparente augmente avec la puissance ultrasonore.

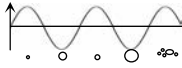
Cette remarque est confortée par l'aspect du milieu réactionnel : plus la puissance ultrasonore appliquée augmente, plus le milieu réactionnel devient opaque (cf. Figure IV-7). En effet, sans ultrasons, l'émulsion est formée de grosses gouttes, par contre, comme le confirment les photos de la Figure IV-7, en présence d'ultrasons, l'émulsion formée devient de plus en plus fine quand la puissance ultrasonore augmente, jusqu'à un mélange Liquide-Liquide complètement opaque à puissance maximum (cf. Figure IV-7.b). Ces résultats n'ont pas pu être précisés par des mesures de tailles de gouttes (granulométrie) à cause de la trop rapide décantation du mélange Eau-Ester.

Entre les Figure IV-4 et Figure IV-5, seule la température change et passe de 36° à 45°C ; le calcul de la constante cinétique de la réaction prédit qu'une augmentation de la température est favorable à la réaction, ce qui est confirmé par la variation de concentration plus rapide et la diminution du temps mis pour atteindre la même concentration. Par exemple, à concentrations initiales égales, pour atteindre une concentration en soude de 100 mol/m<sup>3</sup> sans ultrasons il faut 1185 s à 36 °C, et seulement 915 s à 45 °C d'après les Figure IV-4 et Figure IV-5. De même, entre les Figure IV-4 et Figure IV-6, seule la fraction volumique évolue et passe de 5 à 30%, à rapport molaire soude/ester constant. La constante cinétique de ces deux essais étant égale (cf. Tableau IV-6), il est logique que la réaction impliquant le plus de réactifs soit la plus longue, ce qui concorde avec les observations des Figure IV-4 et Figure IV-6: le temps mis pour consommer toute la soude est deux fois plus long à 30 qu'à 5%.

**a** :  $P_{US} = 16 \text{ W}$ **b** :  $P_{US} = 67 \text{ W}$ **Figure IV-7 (a et b) :** Aspect du milieu réactionnel pour deux puissances ultrasonores.

Avant d'observer l'impact des ultrasons sur les milieux plus chargés, il faut noter qu'afin de garder le rapport  $n_{\text{ester}}^0/n_{\text{soude}}^0$  constant, il a été nécessaire d'augmenter le volume total ainsi que le volume de soude concentrée ajouté en début de réaction. Ce qui conduit à un problème de mélange mis en évidence sur la Figure IV-6, puisque la concentration de soude, initialement très inférieure à la concentration nominale (1772 mol/m<sup>3</sup>), commence par augmenter malgré la réaction.

L'augmentation de la fraction volumique de phase organique de 5 à 30% provoque une nette réduction de l'effet des ultrasons sur le transfert de matière. En effet sur la Figure IV-6 les courbes de concentration en soude (avec et sans ultrasons) ne diffèrent quasiment pas. Ce résultat peut s'expliquer par les observations reportées dans la littérature qui indiquent une chute de l'effet des ultrasons pour les milieux trop chargés, il y a donc un effet de « masquage » et un amortissement des ultrasons par la phase organique qui est dans ce cas trop concentrée et empêche une bonne pénétration des ultrasons. Les courbes de cette partie 3 ne seront donc pas analysées quantitativement.



#### IV.4.3/ Exploitation des résultats

Pour toutes les expériences réalisées, la vitesse 'initiale' de réaction a été estimée. La vitesse de réaction a été calculée à partir de la pente (p) de la chute de concentration en soude entre 85 et 65% de la concentration initiale, c'est-à-dire :

$$(C_{Bi} = 0,85.C_B^0) > C_B > (C_{Bf} = 0,65.C_B^0)$$

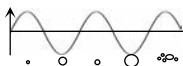
$$r_{app} = (-dC_B/dt)_{(C_{Bi}-C_{Bf})} = -p$$

**Équation IV-30**

- En effet, lors de l'ajout de soude concentrée en début d'expérience, la température et la conductivité de la phase aqueuse peuvent mettre un certain temps à se stabiliser ; donc afin d'avoir des résultats plus comparables, il est préférable de ne pas tenir compte des premiers instants de la réaction.

- Cet intervalle de concentration correspond à une durée maximale de 250 s ce qui reste faible par rapport à la durée totale de la réaction ; dans cet intervalle, la courbe d'évolution de la concentration en fonction du temps est donc quasi-linéaire.

- Quand  $C_{Bi} = 0,85.C_B^0$  on est sûr que l'ester initialement présent dans l'eau a été consommé et que le régime permanent est atteint puisque moins de 3% de soude sont nécessaires pour consommer cet ester.



| $P_{US}$ en W | $-dC_B/dt$<br>(mol/m <sup>3</sup> .s) | T (°C) | $k.C_{Ai}^c.C_{Bi}$<br>mol/(m <sup>3</sup> .s) |
|---------------|---------------------------------------|--------|--|
| 0             | 0,2034                                | 36     | 0,467  |
| 8             | 0,2293                                | 35,8   | 0,464  |
| 13            | 0,2338                                | 35,9   | 0,466  |
| 16            | 0,2475                                | 35,9   | 0,467  |
| 38            | 0,4122                                | 36,1   | 0,474  |
| 67            | 0,4576                                | 35,9   | 0,472  |
| 0             | 0,3212                                | 45,6   | 0,753  |
| 16            | 0,3797                                | 45,5   | 0,753  |
| 38            | 0,7359                                | 45,8   | 0,761  |
| 67            | 0,7638                                | 45,2   | 0,738  |

**Tableau IV-7 : Pente de la chute de concentration en B dans l'intervalle**  
 $0,85.C_B^0 > C_B > 0,65.C_B^0$

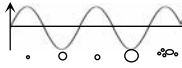
Les valeurs de la vitesse apparente ( $-dC_B/dt$ ) sont données dans le Tableau IV-7 pour les parties 1 et 2. Il est à noter que pour le calcul de la pente les valeurs de  $C_{Bi}$  (257 mol/m<sup>3</sup>) et  $C_{Bf}$  (196 mol/m<sup>3</sup>) varient un peu (moins de 1%) à cause de la soude concentrée dont il est impossible de préparer une solution à titre fixé très précisément.

De plus on remarque dans le Tableau IV-7 que la température n'est pas rigoureusement la même d'une expérience à l'autre, or la température est un facteur déterminant dans la loi d'Arrhenius et le calcul du coefficient de partage. Ces variations ont été prises en comptes pour le calcul de  $k$  et  $C_{Ai}$ .

On constate que la vitesse de réaction apparente augmente avec la puissance ultrasonore, pour les deux températures étudiées (cf. Figure IV-8). Cette évolution n'est pas régulière : faible entre 0-16 W puis entre 38-67 W, avec une augmentation importante entre 16 et 38 W. Entre les puissances extrêmes (0-67 W), la vitesse apparente est multipliée par 2,5 environ pour les deux températures étudiées. Il semble que cette augmentation soit liée à l'augmentation du transfert de matière entre phases, surtout grâce à l'augmentation de l'aire interfaciale, comme on a pu l'observer sur l'aspect du milieu réactionnel.

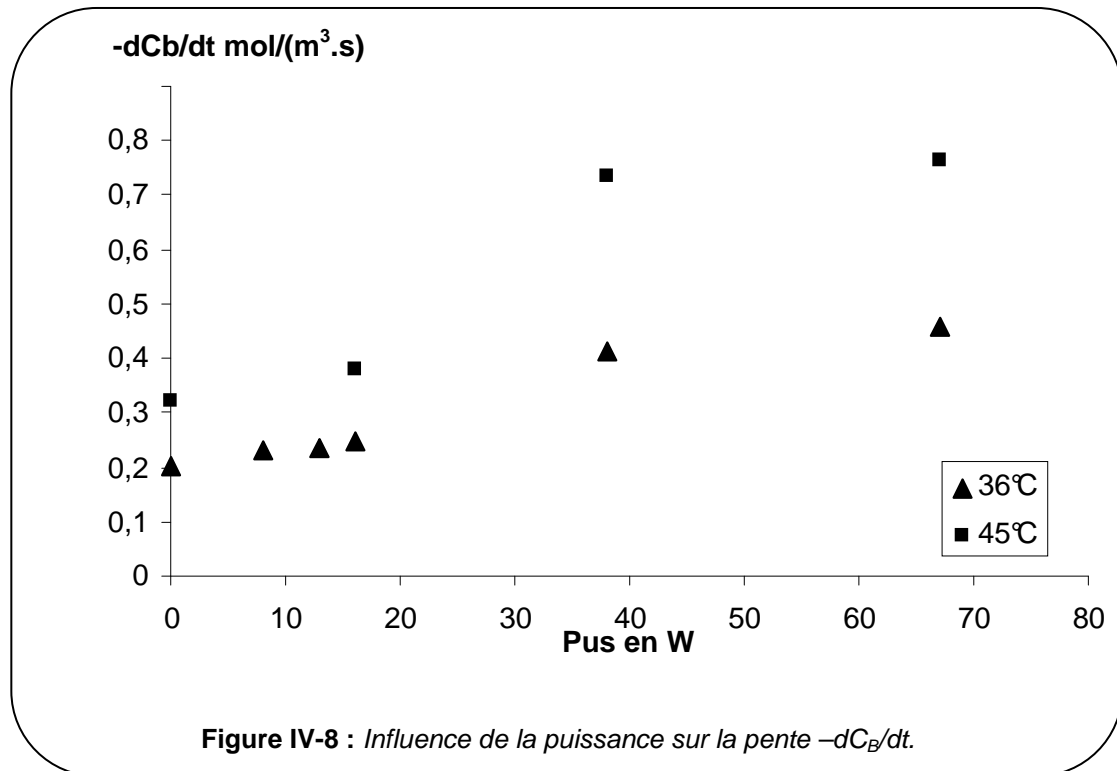
On peut aussi noter qu'avec l'augmentation de la puissance ultrasonore, la vitesse de réaction apparente ( $-dC_B/dt$ ) se rapproche de la vitesse chimique, que nous avons calculée par l'expression :  $k(T).C_{Bi}.C_A^{ci}$  et portée dans le Tableau IV-7. Il semble donc que l'effet de la puissance ultrasonore, qui se réduit à haute puissance, ne soit





pas dû à un problème de transmission de l'onde ultrasonore dans un milieu à cavitation intense, comme on le constate souvent [Leighton, 1995], mais à l'obtention de la vitesse maximum de réaction, ou vitesse chimique qui ne peut plus être améliorée.

Enfin la vitesse maximale expérimentale légèrement supérieure, à puissance ultrasonore maximale, à la vitesse fournie par la cinétique, donne une idée de l'incertitude globale liée à nos expériences, ou à la loi cinétique retenue, ou aux deux.



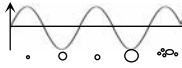
Pour mieux analyser ces résultats, et comprendre la part due au transfert de matière, nous allons calculer le coefficient de transfert de matière  $k_L.a$ .

Pour calculer  $k_L.a$ , nous appliquerons d'abord l'équation classique du régime II, Équation IV-13 :

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_L.a.C_A^{ci}$$

puis nous suivrons le raisonnement de Sharma et Nanda [1968] avec le calcul de  $k_L.a$  par l'expression complète du régime intermédiaire entre I et II, Équation IV-17 :

$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_L.a} + \frac{1}{k.C_B}} \cdot C_A^{ci}$$



### Calcul de $k_L.a$ par l'équation du Régime II.

Les valeurs de  $k_L.a$  sont donc estimées par l'Équation IV-13, où  $C_A^{ci}$  est calculée grâce au coefficient de partage,  $m_A(T)$  et au volume molaire (Tableau IV-6).

Les valeurs obtenues sont rassemblées sur dans le  
Tableau IV-8 (a et b).

| 36°C         |                      |               | 45°C         |                      |               |
|--------------|----------------------|---------------|--------------|----------------------|---------------|
| $P_{us}$ (W) | $k_L.a$ ( $s^{-1}$ ) | $k.C_B/k_L.a$ | $P_{us}$ (W) | $k_L.a$ ( $s^{-1}$ ) | $k.C_B/k_L.a$ |
| 0            | 0,0185               | 2,3           | 0            | 0,0320               | 2,3           |
| 8            | 0,0208               | 2,0           | 16           | 0,0378               | 2,0           |
| 16           | 0,0217               | 1,9           | 35           | 0,0735               | 1,0           |
| 18           | 0,0225               | 1,1           | 68           | 0,0759               | 1,0           |
| 38           | 0,0403               | 1,1           |              |                      |               |
| 67           | 0,0375               | 1,0           |              |                      |               |

**Tableau IV-8 (a et b) :**  $k_L.a$  calculés par l'éq. du régime II.

On retrouve, bien sûr, l'augmentation de  $k_L.a$  avec la puissance ultrasonore et le facteur 2,5 entre puissances extrêmes.

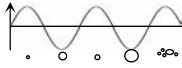
Par contre, comme on l'a remarqué au paragraphe précédent, à forte puissance ultrasonore, la vitesse apparente se rapproche de la vitesse chimique (Tableau IV-7), le critère de Sharma et Nanda se rapproche de 1 ce qui invalide l'équation utilisée et conduit à préférer l'équation de Sharma et Nanda.

### Calcul de $k_L.a$ par l'équation complète de Sharma et Nanda.

L'expression de la vitesse apparente est alors :

$$-\frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_L.a} + \frac{1}{k.C_B}} \cdot C_A^{ci}$$

Cf. Équation IV-17



Si, dans cette expression, on remplace le terme de vitesse apparente de réaction  $(-\frac{dC_B}{dt})$  par la valeur de la pente (-p) obtenue précédemment entre 85 et 65 % de la concentration initiale en soude, la valeur de la concentration en soude  $C_B$  par  $C_{Bi}$ , et la concentration en ester à l'interface  $C_A^{ci}$  par sa valeur à  $t = 0$  s, on peut alors calculer la valeur du coefficient global de transfert de matière  $k_L.a$  :

Équation IV-31

$$k_L.a = \frac{1}{-\frac{C_{A0}^i}{p} - \frac{1}{k.C_{Bi}}}$$

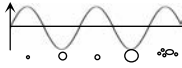
Ce calcul est valable dans l'intervalle de mesure de la pente p, c'est-à-dire en début de réaction.

| Essais Partie 1 |                          | Essais Partie 2 |                          |
|-----------------|--------------------------|-----------------|--------------------------|
| $P_{us}$ (W)    | $(k_L.a)^\circ (s^{-1})$ | $P_{us}$ (W)    | $(k_L.a)^\circ (s^{-1})$ |
| 0               | 0,0327                   | 0               | 0,0559                   |
| 8               | 0,0411                   | 16              | 0,0763                   |
| 13              | 0,0444                   | 38              | 2,2521                   |
| 16              | 0,0478                   | 67              | -2,2042                  |
| 38              | 0,2886                   |                 |                          |
| 67              | -0,3565                  |                 |                          |

Tableau IV-9 (a et b) :  $k_L.a$  initiaux calculés avec l'Équation IV-17.

Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau IV-9(a et b). Les observations préliminaires sont confirmées : une augmentation de la puissance ultrasonore entraîne une augmentation de  $k_L.a$  et donc de la cinétique apparente qui en dépend. Les valeurs obtenues vont nous permettre de calculer les nouvelles valeurs de critère de Sharma et Nanda dans le Tableau IV-10.

Notons dès à présent que les expériences à 67 W ne sont pas exploitables puisque la cinétique apparente est plus rapide que la cinétique chimique. Ceci se traduit par des valeurs négatives de  $k_L.a$  qui n'ont pas de sens. Comme nous l'avons



signalé ces vitesses expérimentales qui excèdent la vitesse intrinsèque fournie par la cinétique donnent une idée de l'imprécision des expériences et ne doivent pas faire penser à une action chimique des ultrasons sur la réaction.

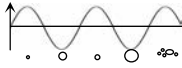
| Essais Partie 1 |                  |        |            |
|-----------------|------------------|--------|------------|
| $P_{US} (W)$    | $k_L a (s^{-1})$ | $kC_B$ | $kC_B/kla$ |
| 0               | 0,0327           | 0,0425 | 1,299      |
| 8               | 0,0411           | 0,0421 | 1,024      |
| 13              | 0,0444           | 0,0423 | 0,954      |
| 16              | 0,0478           | 0,0424 | 0,886      |
| 38              | 0,2886           | 0,0431 | 0,149      |
| 67              | -0,3565          | 0,0428 | -0,120     |
| Essais Partie 2 |                  |        |            |
| $P_{US} (W)$    | $k_L a (s^{-1})$ | $kC_B$ | $kC_B/kla$ |
| 0               | 0,0559           | 0,0751 | 1,343      |
| 16              | 0,0763           | 0,0750 | 0,983      |
| 38              | 2,2521           | 0,0760 | 0,034      |
| 67              | -2,2042          | 0,0734 | -0,033     |

**Tableau IV-10 :** Calcul du critère de Sharma et Nanda [1968].

$$k_L \cdot a \ll k \cdot C_B$$

Les valeurs de  $k_L \cdot a$  sont maintenant plus élevées que les valeurs trouvées avec l'équation du Régime II, et leur amplitude de variation (entre 0 et 38 W) est aussi plus importante. En effet, comme l'expression de la vitesse apparente prend en compte la vitesse chimique et la vitesse de transfert de matière, la part due au transfert diminue ce qui se traduit par une augmentation du coefficient de transfert.

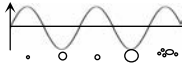
Il apparaît donc qu'à forte puissance, le transfert de matière devient très rapide devant la réaction chimique et qu'on arrive à la limite Régime II -Régime I. D'ailleurs le Tableau IV-10 confirme que nous sommes toujours dans ce cas de figure intermédiaire entre le Régime II et le Régime I, ce sont donc les valeurs des coefficients de transfert de matière obtenues par l'Équation IV-17 qui seront retenues (Tableau IV-9). La détermination de  $k_L \cdot a$  devient alors très difficile car son poids dans l'équation est très faible :  $(k_L \cdot a)^{-1}$  devient négligeable devant  $(k \cdot C_B)^{-1}$ . Pour que le calcul soit significatif, il faut alors que les autres paramètres soient connus de façon très précise. A ce propos on peut affirmer que les réactions à 38 W, conduisent à des résultats très peu précis, en particulier à 46 °C où la valeur de  $k_L \cdot a$  semble très surestimée.



On peut conclure qu'une forte puissance ultrasonore peut entraîner un changement de régime de la réaction et permet de passer d'un régime mixte contrôlé à la fois par le transfert de matière et la cinétique chimique, à un régime contrôlé uniquement par la réaction chimique. Les ultrasons, à puissance suffisante, permettent donc, dans ces conditions, d'éliminer l'influence du transfert de matière sur la cinétique apparente de la réaction.

Les expériences à 45 °C mènent à des  $k_L.a$  plus élevés qu'à 36°C ; on trouve un facteur d'environ 1,7 entre les valeurs de  $k_L.a$  à 45 et 36°C, sauf pour 38 W où nous avons signalé la grande imprécision de l'estimation puisque le régime chimique est quasiment atteint.

Les observations visuelles ont montré que l'aire interfaciale augmente fortement avec la puissance, donc le coefficient volumétrique de transfert de matière.



## IV.5/ Conclusion

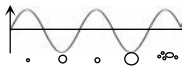
L'étude de la réaction de saponification de l'acétate de n-amyle en réacteur agité mécaniquement, soniqué par une sonde plongeante a montré les résultats suivants :

- les ultrasons ont une action sur la vitesse apparente de réaction : faible augmentation à faible (0-16 W) et forte puissance (32-67 W), et forte influence entre 16 et 32 W. Cette action est la même à 35 et 45 °C. Les ultrasons à pleine puissance multiplient la vitesse de réaction par 2,5.

- le calcul du  $k_L a$  a été réalisé par l'équation de Sharma et Nanda, valable en régime intermédiaire entre le régime chimique et le régime de réaction lente influencée par le transfert de matière. Les valeurs de  $k_L a$  calculées augmentent sensiblement avec la puissance ultrasonore, si bien qu'à forte puissance la vitesse apparente se rapproche de la vitesse de réaction chimique et le transfert est de moins en moins limitant ; la détermination de  $k_L a$  devient donc très peu précise.  $k_L a$  sans ultrasons est environ multiplié par 10 par les ultrasons à pleine puissance, et ce pour les deux valeurs de température.

- augmenter la puissance ultrasonore permet donc d'éliminer l'influence du transfert de matière liquide-liquide.

- cette évaluation de  $k_L a$  ne permet pas de découpler  $k_L$  et  $a$ ; on peut penser que l'effet principal des ultrasons est d'augmenter l'aire interfaciale en cassant les gouttes, mais il est probable que l'effet de micro mélange près des interfaces permette aussi d'augmenter  $k_L$ . Il serait donc intéressant de découpler ces deux phénomènes par exemple en menant la réaction en interface plane afin d'estimer l'effet spécifique des ultrasons sur  $k_L$ .



## Conclusion

Le sonoréacteur autoclave s'est montré satisfaisant pour l'étude d'un système gaz-liquide sous pression et température. La technique de mesure de  $k_L a$  par suivi de pression a aussi atteint son objectif : la détermination précise de  $k_L a$  permettant de travailler sous pression, avec différents gaz.

Si les ultrasons ont peu d'influence sur la solubilité aux conditions de pression étudiées, l'effet est beaucoup plus important sur la cinétique de transfert de matière. A forte puissance ultrasonore le transfert gaz-liquide, est amélioré même sous forte agitation mécanique, mais les effets les plus nets sont obtenus sous la vitesse critique d'auto-aspiration.

La cinétique de dégazage est toujours plus rapide que celle d'absorption et avec ultrasons, la différence peut être très importante (rapport de 400).

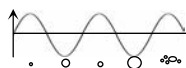
Pour dégazer, il est conseillé de ne pas agiter et de limiter la surface de contact gaz-liquide afin d'abaisser la pseudo-solubilité.

S'il on veut réaliser une réaction gaz-liquide, on cherchera au contraire à maintenir une forte concentration en gaz dissous en injectant du gaz, par auto-aspiration par exemple. On obtiendra aussi un bon  $k_L a$  en choisissant une puissance ultrasonore élevée.

De nombreuses configurations restent à explorer, en particulier une réaction triphasique, gaz-liquide avec catalyseur solide ou liquide immiscible pour valider les potentialités des ultrasons sur des problèmes à deux interfaces.

L'avantage de ce réacteur est qu'avec seulement une mesure de pression il permet d'étudier l'effet des ultrasons sur les réactions gaz-liquide, aussi bien que le transfert de matière gaz-liquide (en absorption et désorption) dans un réacteur autoclave, ainsi que l'influence de la sonication sur la concentration en gaz dissous. Ces domaines restent encore peu explorés et les premiers résultats ont se sont avérés encourageant pour continuer à étudier l'effet des ultrasons en système gaz-liquide sous pression.

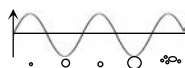
La réaction liquide-liquide d'hydrolyse de l'acétate de n-amyle a permis d'étudier l'influence des ultrasons sur le transfert liquide-liquide mais la réaction s'est avérée un peu lente pour une détermination précise de  $k_L a$  à forte puissance ultrasonore. On a pu seulement vérifier l'influence positive de la puissance sur le transfert, montrant une augmentation du transfert par un facteur 10 environ; il serait intéressant d'affiner les conditions de réaction afin que le transfert soit encore plus limitant: par exemple en



interface plane ou avec une autre réaction plus rapide. Il serait aussi intéressant de découpler l'effet des ultrasons sur  $k_L$  et  $a$ , afin de mieux comprendre le rôle des ultrasons. Enfin il est envisageable de réaliser cette réaction en phase homogène : en effet il suffirait de saturer l'eau en ester avant l'ajout de la soude concentrée ce qui permettrait de déterminer l'influence des ondes ultrasonores sur la cinétique même de la réaction.

Des applications de ces réactions liquide-liquide pourraient être envisagées en sonoréacteur continu, sifflets, tubes ou même micro-sono-réacteurs.





## Bibliographie

### A

Alwan S., Hiraoka S., Yamada I.: «*Extraction rate of n-amyl acetate with alkaline hydrolysis in aqueous phase*», Chem. Eng. Comm., **1983**, n°22, p.317-328.

Ashokkumar M., Grieser F., «*Ultrasound assisted chemical processes*», in «*Reviews in chemical engineering*», **1999**, vol15, n°1.

### B

Bouziane A., «*Effet des ultrasons sur des réactions de transfert de phase solide-liquide et liquide-liquide*», Thèse INPT, Toulouse, **1995**.

### C

Cadwell, Fogler S., «*Ultrasonic gas absorption and acoustic streaming observations*», CEP Symposium Series, **1971**, 67, p.124-127.

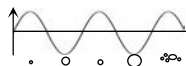
Chaudhari R.V., Ghopal R.V., Emig G., Hofmann H., «*Gas-liquid mass transfer in "Dead-End" autoclaves reactors*», Can. J. of Chem. Eng., **1987**, 65, p.744-751.

Chendke P. K., Fogler H. S., «*Effect of Static Pressure on the Intensity and Spectral Distribution of the Sonoluminescence of Water*», J. Phys. Chem., **1983**, 87, p.1644-1648.

Colin T., «*Etude du dégazage sous ultrasons*», Rapport de stage de D.E.A., **1995**, rapport interne L.G.C..

Contamine F., «*Analyse d'un réacteur sonochimique: puissance, transfert de matière liquide-solide et réactions chimiques*», Thèse INPT, Toulouse, **1993**.

Cornils B., Bahrmann H., Hamminkeln D.E., Lipps W., Konkol W., «*Vefahren zur herstellung von aldehyden*», Brevet Allemand, **1988**, DE 35 11 428 A1.



Cum G., Gallo R., Sparado A., J. Chem soc. Perkin Trans. II, **1988**, p.375-383.

Cum G., Gallo R., Sparado A., «*Role of frequency in the ultrasonic activation of chemical reactions*», Ultrasonics, **1992**, 30, p.267-270.

## D

Danielsson M., Gerber H.J., «*Ultrasonic degassing of the C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> liquid Cherenkov radiator*», Nuclear Instruments and methods in Physics Research A, **1993**, 334p, .339-340.

Dietrich E., Mathieu C., Delmas H., Jenck J., «*Raney-Nickel catalized hydrogenations: gas-liquid mass transfer in gas- induced stirred slurry reactors*», Chem. Eng. Science, **1992**, vol 47, n°13/14, p.3597-3604.

Disselkamp R.S., Hart T.R., Williams, A.M., White J.F., Peden C.H.F., «*Ultrasound-assisted hydrogenation of cinnamaldehyde*», Ultrasonics Sonochemistry, **2005**, 12, p.319-324.

Disselkamp R.S., Hart Ya-Huei Chin, Peden C.H.F., «*The effect of cavitating ultrasound on the heterogeneous aqueous hydrogenation of 3-buten-2-ol on Pd-black*», J of Catalysis, **2004**, 227, p.552-555.

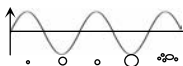
## E

Eckart C., «*Vortices and streams caused by sound waves*», Phys. Rev., **1948**, 75, p.68-76

Eller A., Flynn H.G., «*Rectified diffusion during nonlinear pulsations of cavitation bubbles*», J. Acoust. Soc. Am., **1964**, 37, p.493-503.

## F

Frenzel H.,Schultes H.G., J. Phys. Chem. B, **1935**, 27, p.421.

**G**

Gondrexon N., Renaudin V., Boldo P., Gonthier Y., Bernis A., Pétrier C., «*Degassing effect and gas-liquid transfer in a high frequency sonochemical reactor*», Chem. Eng. J., **1997**, 66, p.21-26.

**H**

He D.X., Chiang S.H., Klinzing G.E., «*Operating Characteristics of a Gas-Liquid Contactor Using Gas-Inducing Turbine*», J. of the Chinese Institute of Chemical Engineers, **1991**, Vol. 22, n°6, p. 321-328.

Henglein A., Herburger D., Gutierrez M., «*Sonochemistry: some factors that determine the ability of a liquid to cavitate in an ultrasonic field*», J. Phys. Chem., **1992**, 96, p.1126-1130.

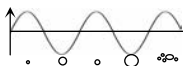
Hiraoka S., Yamada I., Tada Y., Mori H., Narita N., Suzuki H., Aragaki T., «*Measurement of continuous-phase mass transfer coefficient at droplet surface in liquid-liquid mixing vessel by chemical reaction method*», J. Chem. Eng. Japan, **1990**, n°23, p.166-170.

Hofmann J., Freier U., Wecks M., «*Ultrasound promoted C-alkylation of benzyl cyanide - effect of reactor and ultrasound parameters*», Ultrasonics Sonochemistry, **2003**, n°10, p.271-275.

**I**

Issanchou S., «*Stratégie expérimentale pour la détermination de modèles cinétiques en milieu liquide-liquide*», Thèse INPT, Toulouse, **2002**.

Issanchou S., Cognet P., Cabassud M., «*Precise parameter estimation for chemical batch reactions in heterogeneous medium*», Chem. Eng. Sc., **2003**, vol. 58, p.1805-1813.

**K**

Kapustina O.A., «*Degassing of liquids*» in «*Physical principle of ultrasonic technology*», vol. 1, ed. L.D.Rosenberg, Plenum press New-York, **1973**, p.376-505.

Keil F.J., Swamy K.M., «*Reactor for sonochemical engineering-Present status*» in «*Reviews in chemical engineering*», vol 15, n°2, **1999**.

Kumar A., Wilhelm A.M., Delmas H., Gogate P.R., Pandit A.B., «*Investigating mass transfer efficacy of sonochemical reactors*», 9<sup>th</sup> congress of European Society of Sonochemistry in Badajoz (Spain), April **2004**.

**L**

Lauterborn W., «*Cavitation and Inhomogeneities*», Springer Verlag, Berlin, 1980, p.3-12.

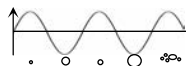
Lekhal A., «*Transfert de matière gaz-liquide dans les systèmes gaz-liquide-liquide : Application à l'hydroformylation de l'octène-1 par catalyse biphasique*», Thèse INPT, Toulouse, **1998**.

Levenspiel O., «*Chemical reaction engineering, 3rd edition*», Wiley, **1998**.

Lindau O., Lauterborn W., «*Investigation of the counterjet developed in a cavitation bubble that collapses near a rigid boundary*», In CAV2001: Fourth international symposium on cavitation, June 20-23, **2001**, California Institute of Technology, Pasadena, CA US.

Luche J. L., Einhorn C., Einhorn J. and Sinisterra-Gago J. V., «*Organic sonochemistry : A new interpretation and its consequences*», Tetrahedron Letters, **1990**, vol. 31, Issue 29, p. 4125-4128.

Luche J.L., «*Effect of ultrasound on heterogeneous systems*», 1994, 1, p.S111-S118.



Leighton T.G., «*Bubble population phenomena in acoustic cavitation*», Ultrasonics Sonochemistry, **1995**, n°2, p.123-136

Loupy A., «*Effet de milieu en synthèse organique*», Masson, **1996**.

## M

Margulis M.A., «*Fundamental problems of sonochemistry and cavitation*», Ultrasonics Sonochemistry, **1994**, n°1, p.S87-S90

Margulis M.A., «*Theory of electrification of cavitation bubbles: new approaches*», Ultrasonics Sonochemistry, **1999**, n°6, p.15-20.

Margulis M.A., «*Contemporary review on nature of sonoluminescence and sonochemical reactions*», Ultrasonics Sonochemistry, **2002**, n°9, p.1-10.

Mason T.J., Lorimer J.P., «*Sonochemistry: theory, application and uses of ultrasound in chemistry*», Ellis Horwood limited, **1988**, p.32.

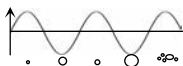
Mason T.J., «*Critical report on applied chemistry, vol.28: Chemistry with ultrasound*», Elsevier, Amsterdam, **1990**.

Mason T.J., Lorimer T.P., Baters D.M., «*Quantifying sonochemistry: casting some light on a black art*», Ultrasonics, n°30, **1992**, p.40–42.

Mason T.J., «*Sonochemistry and sonoprocessing : the link, the trends and (probably) the future*», Ultrasonics sonochemistry, 10, **2003**, p.175-179.

Mason T.J., «*Sonochemistry and the environment – Providing a “green” link between chemistry, physics an engineering*», Ultrasonics sonochemistry, 14, **2007**, p.476-483.

Moon S., Duchin L., Cooney J.V., Tetrahedron Lett., **1979**, 41, p.3917-3920.



## N

Neppiras E.A., Noltingk, B.E., «*Cavitation produced by ultrasonics*», Proc. Phys. Soc., **1950**, p.674-685.

Neppiras E.A., «*Acoustic cavitation threshold and cyclic processes*», Ultrasonics, **1980**, n°18, p.201-209.

## P

Puskar A., «*Applications in various technologies*» in «*The use of high-intensity ultrasonics*», Bratislava, **1982**, Materials Science Monographs, 13.

Pétrier C., Lamy M.F., Franconny A., Benahcene A., David B., Renaudin V., Gondrexon N., «*Sonochemical Degradation of Phenol in Dilute Aqueous Solutions: Comparison of the Reactor Rates at 20 kHz and 487 kHz*», J. Phys. Chem, **1994**, 98, p. 10514-10520

## R

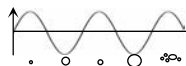
Ratoarinoro, «*Sonochimie en milieu polyphasique : Influence de la puissance ultrasonore et de la géométrie du réacteur*», Thèse INPT, **1992**.

Richards W.T., Loomis A.L., «*The chemical effect of high frequency sound waves*», J. Am. Chem. Soc., **1927**, 49, 3086-3100.

Roustan M., «*Agitation et mélange: caractéristiques des mobiles d'agitations*», Techniques de l'Ingénieur, Génie des procédés, **1997**, vol. J4, FORM, n°J3802, pp. J3802.1-J3802.10.

## S

Saravanan K., Joshi J.B., «*Fractional gas hold-up in gas inducing type of mechanically agitated contactors*», Can. J. of Chem. Eng., **1996**, Vol.74, n°A, p.16-30.



Sawant S.B., Joshi J.B., «*Critical impeller speed for the onset of gas induction in gas-inducing types of agitated contactors*», Chem. Eng. J., **1979**, 18, p 87-91.

Sardeing R., Poux M., Xuereb C., «*Les agitateurs auto-aspirants. Partie I : Présentation et principe de fonctionnement*», La houille blanche, **2004a**, n°2, p.49-57.

Sardeing R., Poux M., Xuereb C., «*Les agitateurs auto-aspirants. Partie II : Dimensionnement et extrapolation*», La houille blanche, **2004b**, n°3, p.75-88.

Sharma M.M., Nanda A. K., «*Kinetics of fast alkaline hydrolysis of esters*», Chemical Engineering Science, Vol .22, Issue n°5, **1968**, p.769-775.

Sheard E.A., «*Removing bubbles from castable liquid polyurethane raw materials*», Elastomerics, **1990**, p.49-50.

Shoh, A. «*Industrial Applications of Ultrasound - A Review. I. High-Power Ultrasound.*», 1975, IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics, vol. SU-22, n° 2, p.60-71.

Suslick K.S., «*The chemical effects of ultrasound*», Scientific American, **1989**, 260, p.80-86.

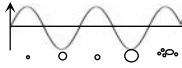
Suslick K.S., «*Encyclopedia of Physical Science and Technology, 3<sup>d</sup> Ed.*», «*Sonoluminescence and Sonochemistry*», R.A.Meyers (ed), Academic Press, Inc.: San diego, **2001**.

Suslick K.S., «*The Chemistry of Ultrasound*», in «*Encyclopaedia Britannica Yearbook of Science and the Future*», Britannica, Chicago, **1994**, p.138-155.

## T

Teramoto T.S., Nishi K., Teranishi H., «*Effects of pressure on liquid phase mass transfer coefficients*», Chem. Eng. J., **1974**, 8, p.223-226.

Tukachinskyy A., Tadmor Z., Talmon Y., «*Ultrasound- enhanced devolatilisation of polymer melt*», AIChE Journal, **1993**, Vol.39, n°2, p.359-360



## V

Villermaux J., «*Génie de la réaction chimique, Conception et fonctionnement des réacteurs*», 2<sup>éd</sup> revue et augmentée : Paris Tec&Doc, **1998**, 448p.

## W

Wilke C.R., Chang P., «*Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions*», AIChE journal, **1955**, n°1, p.264-270.

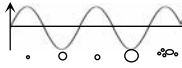
## X

Xuereb C., Poux M., Bertrand J., «*Agitation et mélange*», Dunod, **2006**, 400p.

## Z

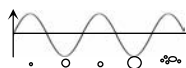
Zieverink M.M.P., Kreutzer M.T., Kapteijn F., Moulijn J.A., «*Gas-Liquid mass transfer in bench scale stirred tanks-Fluid properties and critical impeller speed for gas induction*», Ind. Eng. Chem. Res., **2006**; 45(13); p.4574-4581.





## Nomenclature

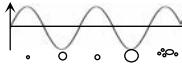
|                    |  |
|--------------------|--|
| $a$                | aire interfaciale ou surface spécifique d'échange, ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ).                            |
| $A$                | facteur de fréquence de la constante cinétique, ( $\text{m}^3/(\text{mol.s})$ )                            |
| $b$                | hauteur de pale, (mm).   |
| $c_1, c_2$         | célérité de l'onde acoustique dans les milieux 1 et 2.   |
| $C_j^{\text{di}}$  | concentration du constituant $j$ à l'interface du côté de la phase dispersée, ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ). |
| $C_j^{\text{ci}}$  | concentration du constituant $j$ à l'interface du côté de la phase continue, ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).  |
| $C_g$              | concentration en gaz dans la phase gaz, ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).                                       |
| $C_g^i$            | concentration en gaz à l'interface côté gaz, ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).                                  |
| $C_L$              | concentration en gaz à dans la phase liquide, ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).                                 |
| $C_L^i$            | concentration en gaz à l'interface côté liquide, ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).                              |
| $C_L^*$            | solubilité du gaz à la pression $P$ , ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).   |
| $C_L^{*o}$         | solubilité du gaz à la pression $P_o$ , ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).                                       |
| $C_{pe}$           | capacité calorifique massique de l'eau à pression constante, ( $\text{J}/(\text{kg.K})$ )                  |
| $C_{\text{soude}}$ | concentration en soude de la solution concentrée, ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).                             |
| $d_a$              | diamètre de l'agitateur, (mm).   |
| $d_g$              | diamètre moyen de goutte, (m).   |
| $D_j$              | coefficient de diffusion de $j$ , ( $\text{m}^2/\text{s}$ )  |
| $d_r$              | diamètre du réacteur, (mm).  |
| $E$                | énergie d'activation modifiée de la constante cinétique de réaction ( $E=E_a/R$ ), (K).                    |
| $Em_j$             | énergie d'activation modifiée de la constante de partage du constituant $j$<br>( $Em=E_m/R$ ), (K).        |
| $F$                | flux spécifique (surfaccique) d'absorption, ( $\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ ).                        |
| $Fr^*$             | nombre de Froude modifié, (-).   |
| $h$                | hauteur d'immersion de l'agitateur, (m).   |
| $H$                | constante de Henry ou coefficient de partage gaz-liquide, (Pa) $p = Hx$ .                                  |
| $H'$               | constante de Henry ou coefficient de partage gaz-liquide, ( $\text{Pa.m}^3/\text{mol}$ ). $p = H'C^*$ .    |
| $Ha$               | critère ou nombre de Hatta, (-).   |
| $k$                | constant cinétique de la réaction, ( $\text{m}^3/(\text{mol.s})$ ) pour une réaction du second ordre.      |
| $k_i^j$            | coefficient partiel de transfert de matière du constituant $j$ dans la phase $i$ , (m/s).                  |
| $k_{LR}$           | coefficient de transfert de matière avec réaction, (m/s).  |
| $m_j$              | coefficient de partage liquide-liquide du constituant $j$ , (-).   |
| $m_{\text{ester}}$ | masse d'ester, (g).  |
| $m_{\text{eau}}$   | masse d'eau, (kg).   |
| $M_{\text{eau}}$   | masse molaire de l'eau, (18 g/mol).  |



|             |   |
|-------------|---|
| $m_j^0$     | facteur de fréquence du coefficient de partage du constituant j, (-).   |
| N           | vitesse de rotation de l'agitateur, (tr/s).   |
| n           | nombre de pales de l'agitateur  |
| $N_P$       | nombre de puissance d'un mobile d'agitation, (-).   |
| P           | pression, (bar).  |
| $P_0$       | pression avant remplissage du réacteur, (bar).  |
| $P_f$       | pression du réacteur à l'équilibre, (bar).  |
| $P_N$       | puissance dissipée par l'agitation, (W).  |
| $P_m$       | pression de remplissage du réacteur, (bar).   |
| $P_{US}$    | puissance dissipée par les ultrasons mesurée par calorimétrie, (W).   |
| $P\%_{US}$  | puissance affichée sur le générateur d'ultrasons, (0-100%).   |
| $P_{0\%}$   | puissance consommée par le générateur pour $P\%_{US} = 0\%$ , (W).  |
| $P_{100\%}$ | puissance consommée par le générateur pour $P\%_{US} = 100\%$ , (W).  |
| $P_{USW}$   | puissance transmise à la sonotrode, (W).  |
| R           | constante des gaz parfaits, ( $R = 8,314472 \text{ Pa.m}^3/(\text{K.mol}) = 8,314472.10^{-2} \text{ bar.L}/(\text{mol.K})$ ). |
| Re          | nombre de Reynolds, (-).  |
| S           | Surface d'échange du réacteur, ( $\text{m}^2$ )   |
| Sc          | nombre de Schmidt, (-).   |
| Sh          | nombre de Sherwood, (-).  |
| T           | température, (K ou $^{\circ}\text{C}$ ).  |
| V           | volume total du réacteur, (L ou $\text{m}^3$ ).   |
| $V_i$       | volume de la phase i, (L ou $\text{m}^3$ ).   |
| x           | fraction molaire, (-).  |
| $x^*$       | fraction molaire à la solubilité, (-).  |

## Lettres grecques

|                        |   |
|------------------------|---|
| $\delta_i$             | épaisseur du film de la phase i, (m).                                       |
| $\Delta P$             | perte de pression lors d'une expérience, en bar ( $\Delta P = P_m - P_f$ ). |
| $\varepsilon_d$        | $= 1 - \varepsilon_c$ ; taux de rétention du liquide dispersé, (-).         |
| $\varepsilon_c$        | $= 1 - \varepsilon_d$ ; taux de rétention du liquide continu, (-).          |
| $\gamma$               | conductivité d'une solution, ( $\mu\text{S}$ ).                             |
| $\Lambda_j$            | conductivité équivalente du composé j, ( $\mu\text{S}$ ).                   |
| $V_j$                  | volume molaire du constituant j, ( $\text{mL/mol}$ ).                       |
| $\eta_{\text{eau}}$    | viscosité cinématique de l'eau, (cP).                                       |
| $\varphi_{\text{eau}}$ | facteur d'association du solvant (-) (2,6 pour l'eau).                      |
| $\Phi$                 | flux global d'absorption, ( $\text{mol/s}$ ).                               |



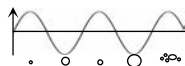
- $\theta_{inc}$  angle d'incidence de l'onde acoustique par rapport à la normale en rad (milieu 1).  
 $\theta_r$  angle de réflexion de l'onde acoustique par rapport à la normale en rad (milieu 1).  
 $\theta_t$  angle de réfraction de l'onde acoustique (transmise dans le milieu 2) par rapport à la normale en rad  
 $\theta_1$  angle de réflexion totale

#### Indices

- A acétate de n-amyle  
 B soude  
 C pentanol  
 cr à la vitesse critique d'auto-aspiration  
 D acétate de sodium  
 f final ( $C_B = 0,65.C_B^0$ )  
 g gaz  
 i initial ( $C_B = 0,85.C_B^0$ )  
 L liquide ou liquide continu  
 soude désigne la solution de soude concentrée

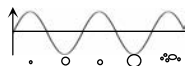
#### Exposants

- c phase continue  
 d phase dispersée  
 i interface  
 inc incident  
 r réfléchi  
 t transmis  
 0 initial à  $t = 0s$   
 $\infty$  final à  $t = \infty$



## Table des illustrations

|  |           |
|--|-----------|
| Figure I-1 : Domaines de fréquence des sons.....   | 4         |
| Figure I-2 : Représentation schématisée du cycle de vie d'une bulle de cavitation.....   | 11        |
| Figure I-3 : Cavitation dans un liquide homogène.....  | 13        |
| <b>Figure I-4 : Formation et développement du microjet.....</b>  | <b>15</b> |
| Figure I-5 : Bac à ultrasons .....   | 30        |
| Figure I-6 : Réacteur Cup-Horn.....  | 31        |
| <b>Figure I-7 : Sonde immergeable.....</b>   | <b>32</b> |
| Figure II-1 : Schéma du réacteur Cup-Horn autoclave.....   | 43        |
| <b>Figure II-3 : Dessin d'ensemble de la sonotrode PLANUS montée sur le réacteur. ...</b>  | <b>45</b> |
| Figure II-4 : Effet de la pression sur le seuil de cavitation, 298K.....   | 51        |
| Figure II-5 : Exemple d'enregistrement de température lors d'expériences de calorimétrie. ....   | 53        |
| Figure II-6 : Puissance reçue par le réacteur en fonction de $P\%_{US}$ . ....   | 54        |
| <b>Figure II-7 : Mobile d'agitation dispermax.....</b>   | <b>56</b> |
| Figure II-8 : Abaque reliant le nombre de puissance de divers mobiles d'agitation au nombre de Reynolds [Roustan, 1997 cité par Xuereb, 2006]..... | 57        |
| Figure III-1: Exemple de variation de pression durant l'absorption.....  | 65        |
| Figure III-2 : Exemple de variation de pression durant la désorption. ....   | 66        |
| Figure III-3 : Coefficient de Henry calculé à 298K.....  | 68        |
| Figure III-4: Influence de la pression sur la pseudo-solubilité, 298 K, .....  | 71        |
| Figure III-5 : Tracé de $\ln\left(\frac{P_m - P_f}{P_{(t)} - P_f}\right)$ en fonction du temps à 298K, 10 bar .....                                | 75        |
| Figure III-6 a&b : Coefficient de transfert de matière en fonction de la vitesse d'agitation. ....   | 77        |
| Figure III-8 : Effet de la pression sur le transfert de matière à 323 K. ....  | 80        |
| Figure III-9 : Effet de la température sur le transfert de matière à 10 bar. ....  | 81        |
| Figure III-10 : Comparaison entre les $k_L$ à absorption et désorption.....  | 83        |
| Figure IV-1 : Représentation du modèle du double film. ....  | 88        |
| Figure IV-2: Schéma du réacteur double enveloppé.....  | 96        |
| Figure IV-3: Évolution de la concentration de soude, sans US dans les conditions choisies.....   | 104       |
| Figure IV-4 : Évolution de la concentration en soude à 35°C, 5% ( Partie 1). ....  | 107       |
| Figure IV-5 : Évolution de la concentration en soude à 45°C, 5% ( Partie2). ....   | 108       |
| Figure IV-6 : Évolution de la concentration en soude à 35°C, 30% (Partie3). ....   | 108       |
| Figure IV-7 (a et b) : Aspect du milieu réactionnel pour deux puissances ultrasonores. ....  | 110       |
| Figure IV-8 : Influence de la puissance sur la pente $-dC_B/dt$ . ....   | 113       |

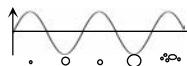


## Annexes

### $k_L.a$ d'absorption et de désorption

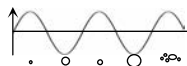
N= vitesse de rotation de l'agitation en tr/min

| $k_L.a$ en s-1 | Absorption     |                |                | Désorption     |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| N              | $k_L.a$        | US 50%         | US 100%        | $k_L.a$        | US 100%        |
| 0              |                |                | $2,20.10^{-2}$ | $9,90.10^{-4}$ | $4,55.10^{-1}$ |
| 0              |                |                | $2,26.10^{-2}$ |                | $4,04.10^{-1}$ |
| 0              |                |                | $2,16.10^{-2}$ |                | $3,84.10^{-1}$ |
| 0              |                |                | $2,39.10^{-2}$ |                |                |
| 100            |                | $1,03.10^{-2}$ | $2,61.10^{-2}$ |                |                |
| 100            |                | $1,06.10^{-2}$ | $2,39.10^{-2}$ | $2,85.10^{-3}$ | $3,54.10^{-1}$ |
| 300            | $1,79.10^{-4}$ |                | $2,03.10^{-2}$ | $7,20.10^{-3}$ |                |
| 300            |                | $1,18.10^{-2}$ | $2,03.10^{-2}$ | $8,01.10^{-3}$ |                |
| 500            |                | $1,05.10^{-2}$ | $1,83.10^{-2}$ | $1,43.10^{-2}$ | $6,07.10^{-1}$ |
| 500            | $3,33.10^{-4}$ |                | $1,85.10^{-2}$ |                |                |
| 500            | $3,87.10^{-4}$ |                | $2,13.10^{-2}$ |                |                |
| 600            |                |                | $2,18.10^{-2}$ |                |                |
| 600            |                |                | $2,28.10^{-2}$ |                |                |
| 600            | $4,62.10^{-4}$ |                | $2,03.10^{-2}$ | $1,88.10^{-2}$ |                |
| 600            | $4,97.10^{-4}$ |                | $2,14.10^{-2}$ | $1,67.10^{-2}$ |                |
| 700            | $1,07.10^{-3}$ | $5,41.10^{-3}$ | $1,88.10^{-2}$ |                |                |
| 700            | $8,09.10^{-4}$ | $6,09.10^{-3}$ | $1,76.10^{-2}$ | $2,32.10^{-2}$ | $5,31.10^{-1}$ |
| 700            | $8,43.10^{-4}$ |                | $2,07.10^{-2}$ | $2,02.10^{-2}$ | $5,06.10^{-1}$ |
| 800            | $2,12.10^{-3}$ |                | $2,87.10^{-2}$ |                | $4,90.10^{-1}$ |
| 800            |                | $2,05.10^{-2}$ | $2,92.10^{-2}$ | $2,38.10^{-2}$ | $6,79.10^{-1}$ |
| 800            |                |                | $2,97.10^{-2}$ | $2,46.10^{-2}$ |                |
| 800            | $2,29.10^{-3}$ |                | $3,08.10^{-2}$ |                |                |
| 800            | $2,18.10^{-3}$ | $1,81.10^{-2}$ | $3,06.10^{-2}$ |                |                |
| 900            | $4,18.10^{-3}$ |                |                |                |                |
| 1000           | $7,00.10^{-3}$ |                |                |                |                |
| 1100           | $1,04.10^{-2}$ | $4,15.10^{-2}$ | $8,41.10^{-2}$ | $3,48.10^{-2}$ | $6,21.10^{-1}$ |
| 1100           | $1,12.10^{-2}$ | $4,59.10^{-2}$ | $8,04.10^{-2}$ | $2,56.10^{-2}$ | $5,59.10^{-1}$ |
| 1100           | $1,29.10^{-2}$ | $4,54.10^{-2}$ | $7,67.10^{-2}$ |                |                |
| 1300           | $1,97.10^{-2}$ |                |                |                |                |
| 1600           | $4,43.10^{-2}$ | $8,56.10^{-2}$ | $1,16.10^{-1}$ | $6,72.10^{-2}$ |                |
| 1600           | $4,15.10^{-2}$ | $8,29.10^{-2}$ | $1,29.10^{-1}$ |                |                |
| 1600           | $5,00.10^{-2}$ |                | $1,21.10^{-1}$ |                |                |
| 2000           | $7,66.10^{-2}$ | $9,67.10^{-2}$ | $1,54.10^{-1}$ |                | $6,80.10^{-1}$ |
| 2000           | $7,70.10^{-2}$ | $9,96.10^{-2}$ | $1,42.10^{-1}$ | $8,71.10^{-2}$ | $3,77.10^{-1}$ |
| 2000           |                | $1,05.10^{-1}$ | $1,42.10^{-1}$ | $8,11.10^{-2}$ |                |
| 2000           | $7,97.10^{-2}$ |                | $1,47.10^{-1}$ |                |                |
| 3000           | $1,18.10^{-1}$ | $1,44.10^{-1}$ | $1,83.10^{-1}$ |                |                |



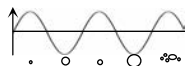
$k_L \cdot a$  (en  $s^{-1}$ ) en fonction de la pression.

| $P_f$ (bar) | 700 tr/min           | 1100 tr/min          | 700 + US             | 1100 + US            |
|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1,854       |                      |                      | $5,09 \cdot 10^{-4}$ |                      |
| 1,78        |                      |                      |                      | $2,64 \cdot 10^{-2}$ |
| 1,721       |                      | $9,67 \cdot 10^{-3}$ |                      |                      |
| 2,597       |                      |                      | $7,76 \cdot 10^{-4}$ |                      |
| 2,749       |                      |                      |                      | $3,44 \cdot 10^{-2}$ |
| 2,85        |                      |                      |                      | $2,77 \cdot 10^{-2}$ |
| 2,659       | $6,89 \cdot 10^{-4}$ |                      |                      |                      |
| 2,51        |                      | $1,08 \cdot 10^{-2}$ |                      |                      |
| 9,56        | $1,07 \cdot 10^{-3}$ |                      |                      |                      |
| 9,24        |                      | $1,04 \cdot 10^{-2}$ |                      |                      |
| 9,58        |                      |                      |                      | $8,04 \cdot 10^{-2}$ |
| 9,5         |                      | $1,12 \cdot 10^{-2}$ |                      |                      |
| 9,57        |                      |                      |                      | $8,41 \cdot 10^{-2}$ |
| 9,44        |                      | $1,29 \cdot 10^{-2}$ |                      |                      |
| 9,55        |                      |                      |                      | $7,67 \cdot 10^{-2}$ |
| 9,52        |                      |                      | $2,07 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 9,5         |                      |                      |                      | $7,29 \cdot 10^{-2}$ |
| 9,591       |                      |                      | $1,88 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 9,535       |                      |                      | $1,76 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 9,491       | $8,09 \cdot 10^{-4}$ |                      |                      |                      |
| 9,364       | $8,43 \cdot 10^{-4}$ |                      |                      |                      |



$k_L.a$  en fonction de la température à 700 tr/min.

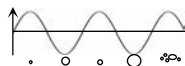
| N (tr/min) | P (bar) | T (K) | agit seule     | agit+US100%    |
|------------|---------|-------|----------------|----------------|
| 700        | 9,345   | 323   | $1,61.10^{-3}$ |                |
| 700        | 9,545   | 323   |                | $1,69.10^{-2}$ |
| 700        | 9,288   | 323   |                | $1,61.10^{-2}$ |
| 700        | 9,48    | 323   |                | $1,56.10^{-2}$ |
| 700        | 9,56    | 298   | $1,07.10^{-3}$ |                |
| 700        | 9,491   | 298   | $8,09.10^{-4}$ |                |
| 700        | 9,364   | 298   | $8,43.10^{-4}$ |                |
| 700        | 9,591   | 298   |                | $1,88.10^{-2}$ |
| 700        | 9,535   | 298   |                | $1,76.10^{-2}$ |
| 700        | 9,91    | 348   | $1,23.10^{-3}$ |                |
| 700        | 9,92    | 348   |                | $1,50.10^{-2}$ |
| 700        | 9,57    | 348   | $1,47.10^{-3}$ |                |
| 700        | 10      | 348   |                | $1,52.10^{-2}$ |
| 700        | 9,69    | 348   |                | $1,35.10^{-2}$ |
| 700        | 9,79    | 348   |                | $1,38.10^{-2}$ |
| 700        | 9,72    | 348   |                | $1,47.10^{-2}$ |
| 700        | 9,54    | 368   | $2,53.10^{-3}$ |                |
| 700        | 9,62    | 368   | $2,21.10^{-3}$ |                |
| 700        | 9,86    | 368   |                | $1,40.10^{-2}$ |
| 700        | 9,92    | 368   |                | $9,81.10^{-3}$ |
| 700        | 9,73    | 368   |                | $1,26.10^{-2}$ |
| 700        | 9,8     | 368   |                | $1,16.10^{-2}$ |



$k_L \cdot a$  en fonction de la température à 1100 tr/min.

| N (tr/min) | P (bar) | T (K) | agit seule           | agit+US100%          |
|------------|---------|-------|----------------------|----------------------|
| 1100       | 9,323   | 323   | $1,75 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,46    | 323   | $1,72 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,472   | 323   | $1,70 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,36    | 323   | $1,72 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,395   | 323   | $1,74 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,96    | 324   |                      | $1,31 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,61    | 323   |                      | $1,18 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,79    | 324   |                      | $1,17 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,71    | 323   |                      | $1,13 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,73    | 323   |                      | $1,13 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,62    | 323   |                      | $1,04 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,68    | 323   |                      | $1,05 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,24    | 298   | $1,04 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,5     | 298   | $1,12 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,44    | 298   | $1,29 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,57    | 298   |                      | $8,41 \cdot 10^{-2}$ |
| 1100       | 9,55    | 298   |                      | $7,67 \cdot 10^{-2}$ |
| 1100       | 9,5     | 298   |                      | $7,29 \cdot 10^{-2}$ |
| 1100       | 9,94    | 348   | $1,84 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,94    | 348   | $1,78 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,77    | 348   |                      | $1,71 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,86    | 348   |                      | $1,59 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,68    | 348   | $1,82 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,6     | 348   |                      | $1,50 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,87    | 368   | $2,35 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,53    | 368   | $1,59 \cdot 10^{-2}$ |                      |
| 1100       | 9,77    | 368   |                      | $1,20 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,8     | 368   |                      | $1,06 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,74    | 368   |                      | $1,37 \cdot 10^{-1}$ |
| 1100       | 9,32    | 368   | $1,69 \cdot 10^{-2}$ |                      |





### Conditions de réactions chapitre IV.

| Sans US 35°C                                      |           | US 1 (8W)   |           | US 1,5 (13W)                                      |           |
|---|-----------|---|-----------|---|-----------|
| T (°C)  | 36        | T (°C)  | 35,8      | T (°C)  | 35,9      |
| m   | 607,1     | m   | 605,9     | m   | 606,5     |
| $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 11,01     | $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 11,02     | $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 11,02     |
| $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,2034   | $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,2293   | $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,2388   |
| $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 256,5     | $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 257,3     | $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 257,3     |
| $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 196,2     | $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 196,8     | $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 196,8     |
| k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0001656 | k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0001636 | k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0001646 |
| US 1,75 (16W)                                     |           | US 2 (18W)  |           | US 4 (38W)  |           |
| T (°C)  | 35,9      | T (°C)  | 36,5      | T (°C)  | 36,1      |
| m   | 606,5     | m   | 610,2     | m   | 607,8     |
| $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 11,02     | $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 10,95     | $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 11,00     |
| $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,2475   | $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,4418   | $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,4122   |
| $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 257,4     | $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 258,6     | $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 258,6     |
| $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 196,8     | $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 197,8     | $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 197,8     |
| k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0001646 | k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0001707 | k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0001666 |
| US 6 (57W)  |           |   |           | US 6 (67W)  |           |
| T (°C)  | 34,8      |   |           | T (°C)  | 35,9      |
|   | 599,9     |   |           | m   | 606,5     |
| $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 11,14     |   |           | $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 11,02     |
| $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,5229   |   |           | $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,4576   |
| $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 257,4     |   |           | $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 260,1     |
| $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 196,8     |   |           | $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 198,9     |
| k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0001539 |   |           | k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0001646 |

| Sans US 45°C                                      |           | US 2 (18W)  |           |
|---|-----------|---|-----------|
| T (°C)  | 45,6      | T (°C)  | 45,5      |
| m   | 666,5     | m   | 665,8     |
| $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 10,03     | $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 10,04     |
| $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,3212   | $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,3797   |
| $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 257,89    | $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 259,29    |
| $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 197,21    | $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 198,28    |
| k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0002911 | k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0002894 |
| US 4 (35W)  |           | US 6 (68W)  |           |
| T (°C)  | 45,8      | T (°C)  | 45,2      |
| m   | 667,7     | m   | 664,0     |
| $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 10,01     | $C_A^i$ (mol.m <sup>-3</sup> )                    | 10,06     |
| $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,7359   | $dC_B/dt$ (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ) | -0,7638   |
| $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 258,22    | $C_{Bi}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 257,89    |
| $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 197,46    | $C_{Bf}$ (mol.m <sup>-3</sup> )                   | 197,21    |
| k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0002944 | k (m3.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )        | 0,0002845 |

*Les ultrasons en procédés polyphasiques: transfert Gaz-Liquide,  
réaction Liquide-Liquide.*

Résumé

Les ultrasons de puissance sont connus pour augmenter la conversion et/ou la cinétique de nombreuses réactions chimiques polyphasiques grâce aux effets mécaniques de la cavitation : augmentation de l'aire interfaciale, accroissement du transfert autour des particules et gouttes... Dans le cadre de réactions catalytiques polyphasiques (gaz/liquide/liquide comme l'hydroformylation en catalyse biphasique), les ultrasons ont un effet sur les pseudo-solubilités, et les transferts gaz/liquide et liquide/liquide. Après avoir conçu, monté, et mis au point un réacteur ultrasonore autoclave, nous avons mis ce dispositif en sécurité pour pouvoir y réaliser divers types de réactions chimiques.

Nous avons donc étudié la pseudo-solubilité d'un gaz dans un liquide et le transfert gaz-liquide dans un réacteur autoclave équipé d'une turbine auto-aspirante et d'un émetteur d'ultrasons 20 kHz en fond de réacteur. La métrologie retenue est un capteur de pression précis. L'influence de la pression, la température, la puissance ultrasonore ainsi que de la vitesse d'agitation a été examinée, et les cinétiques d'absorption et de désorption ont été comparées.

Dans un second temps, la réaction diphasique d'hydrolyse de l'acétate de n-amyle, dont la cinétique de réaction est connue, a permis d'estimer l'impact des ultrasons sur le transfert de matière liquide-liquide à pression ambiante en réacteur mécaniquement agité : là encore, puissance ultrasonore et vitesse d'agitation étaient les paramètres déterminants.

**Mots clefs :** ultrasons de puissance, réacteur autoclave, transfert gaz-liquide, réaction liquide-liquide

---

---

*Ultrasound in multiphase processes: gas-liquid mass transfer, liquid-liquid reaction.*

Abstract

Power ultrasound is known to improve the yield and kinetics of some multiphase physical processes and chemical reactions thanks to mechanical effects of cavitation: increase in interfacial areas, improvement of mass transfer around the particles and drops... In the case of three-phase catalytic reactions (like biphasic catalytic hydroformylation), ultrasound is known to influence solute gas concentration, gas-liquid and liquid-liquid mass transfer. After having developed, designed and built up an autoclave sonoreactor, we have secured it in view to realize various types of chemical reactions.

So we have studied pseudo-solubility of a gas in a liquid and gas-liquid mass transfer in an autoclave reactor fitted with a gas induced impeller and a 20 kHz ultrasonic emitter at the bottom of the reactor. Measurement method used was a precise pressure probe. Influence of pressure, temperature, ultrasound power and mixing speed has been examined; absorption and desorption kinetics have also been compared.

In a second step, biphasic hydrolysis of n-amyl acetate lead us to observe the impact of sonication on liquid-liquid reaction at ambient pressure in a stirred reactor; like above, ultrasonic power input and stirrer speed are key parameters.

**Keywords:** high power ultrasound, autoclave reactor, gas-liquid mass transfer, liquid-liquid reaction